



Stabilisation de dispositifs photovoltaïques organiques par réseaux semi-interpénétrés de polymères

Sarah Taleb Dehkordi

► To cite this version:

Sarah Taleb Dehkordi. Stabilisation de dispositifs photovoltaïques organiques par réseaux semi-interpénétrés de polymères. Polymères. Université de Cergy Pontoise, 2015. Français. NNT : 2015CERG0775 . tel-01346563

HAL Id: tel-01346563

<https://theses.hal.science/tel-01346563>

Submitted on 19 Jul 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



École Doctorale Sciences et Ingénierie

De l'Université de Cergy-Pontoise

THÈSE

Pour obtenir le grade de docteur de l'Université de Cergy-Pontoise

Spécialité : Chimie des Polymères

Stabilisation de dispositifs photovoltaïques organiques par réseaux semi-interpénétrés de polymères

Présentée par

Sarah Taleb Dehkordi

Laboratoire de Physico-chimie des Polymères et des Interfaces, EA 2528

Soutenue le 20 janvier 2015 devant le jury composé de :

Stéphanie Reynaud, Chargée de Recherche CNRS à l'Université de Pau

Rapporteur

François Tran-Van, Professeur à l'Université de Tours

Rapporteur

Agnès Rivaton, Directrice de recherche à l'Institut de chimie de Clermont-Ferrand

Examineur

Johann Bouclé, Maître de conférences à l'Université de Limoges

Examineur

Fabrice Goubard, Professeur de l'Université de Cergy-Pontoise

Directeur de thèse

Frédéric Vidal, Professeur de l'Université de Cergy-Pontoise

Examineur

Remerciements

Je tiens tout d'abord à adresser mes remerciements les plus sincères aux Professeurs Frédéric Vidal et Odile Fichet, directeurs du Laboratoire de Physico-chimie des Polymères et des Interfaces, pour m'avoir accueillie pendant ces quatre années au sein de leur laboratoire et pour leur aide précieuse. Je tiens aussi à remercier le Professeur émérite Claude Chevrot, ancien directeur du laboratoire pour ses conseils avisés.

J'adresse mes remerciements au Professeur Fabrice Goubard pour avoir dirigé ma thèse et pour la découverte de la thématique photovoltaïque. Je remercie aussi le Maître de Conférences Xavier Sallenave pour m'avoir encadré durant cette thèse, pour cette grande réactivité et l'initiation à la Chimie Organique (bien que je garde une certaine préférence pour la synthèse des polymères).

Pour avoir lu attentivement ce manuscrit, émis des critiques constructives, écouté ma soutenance et finalement m'avoir décerné le titre de docteur, je voudrais évidemment remercier les membres de mon jury de thèse, à savoir la présidente Agnès Rivaton, mes rapporteurs Stéphanie Reynaud et François Tran-Van et Johann Bouclé pour avoir accepté l'invitation à ce jury.

Je souhaite remercier tous les membres du LPPI avec qui j'ai pu échanger (ou non) sur mon sujet de thèse, qui m'ont donnée des conseils, des idées ou grâce à qui j'ai pu m'accrocher pour ne pas abandonner, je pense entre autres à Layla Beouch, sans nos grandes discussions ou nos délires, les journées seraient passées beaucoup moins vite, les Cédric, Linda et Séverine pour m'avoir apporté un soutien scientifique ou moral.

Je remercie évidemment tous les thésards passés docteurs : Sub, Ben, Noura, Virginie, les Laurent, Alex, Nico, Ruksha, Ali... les thésards en fin de vie : Chacha, Mika, Seb, Thomas, Adrien, Adé, Camille, Poupin, Arnaud avec qui j'ai bien rigolé et qui m'ont permis de me remotiver (ou pas) certains jours... Je cherche toujours une solution pour vous et votre sucre salé ! Les autres thésards, Marie, Laure, Houssam et les baby thésards et ingé, Gwen, Adeline, Charlotte (normalement si c'est bientôt officiel), Clément et Amélie !

Les dernières lignes sont réservées aux personnes les plus importantes, ma famille et mes amis. Tout d'abord, merci à mes parents et mon frère, et ma deuxième famille Joëlle, Roger et Olivier pour m'avoir permis d'arriver jusque-là grâce à leur soutien et leurs encouragements. Merci à toute la Faf'Mi qui depuis des années est toujours là, Mimi, Bobby, Bintu, Q, Justyne, re-Chacha, Marush,

Vince, Xav, Jeje, Binzer, Max, Pingu, David, Julie ... Merci à Odrou, Davina, Cathy, Thibault et Audrey, Steve et tous les autres pour leur présence, leur joie de vivre et ce qu'ils ont pu m'apporter pendant toutes ces années.

Pour conclure, je tiens tout particulièrement à remercier celui qui m'a soutenu et supporté chaque jour, mon ti cœur, Hervé. Grâce à ta patience, ton moral, ton humour et toutes ces petites attentions pour rendre les journées meilleures, j'ai enfin pu arriver à la fin et devenir docteur... Finalement, c'est aussi un peu ta thèse, car sans toi je n'y serai pas arrivée.

Sommaire général

SOMMAIRE GENERAL	3
LISTE DES ABREVIATIONS	9
INTRODUCTION	13
CHAPITRE I: BIBLIOGRAPHIE	19
I. GENERALITES SUR LE PHOTOVOLTAÏQUE	23
I.1. Contexte énergétique mondial et national	23
I.2. Historique du photovoltaïque	24
I.3. Le gisement solaire	26
I.4. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique	27
I.4.a. Mécanismes mis en jeu	27
I.4.a.i Absorption d'un photon	28
I.4.a.ii Diffusion de l'exciton	29
I.4.a.iii Dissociation de l'exciton	29
I.4.a.iv Transport des porteurs de charges	30
I.4.a.v Collecte des charges	31
I.4.b. Les différentes architectures de cellules organiques	32
I.4.b.i Structure monocouche (Schottky)	32
I.4.b.ii Structure bicouche	32
I.4.b.iii Hétérojonction en volume	34
I.4.b.iv Structure inverse	35
I.4.b.v Structure tandem	36
I.5. Caractéristiques $I(V)$	36
I.5.a. Tension en circuit ouvert V_{OC}	37
I.5.b. Courant de court-circuit I_{SC} ou densité de courant de court-circuit J_{SC}	37
I.5.c. Facteur de forme FF	38
I.5.d. Rendement quantique externe	38
I.5.e. Rendement de conversion en puissance η	39
I.5.f. Circuit équivalent d'une cellule	39
II. ETAT DE L'ART DES COUCHES ACTIVES A BASE D'HETEROJONCTION EN VOLUME	41
II.1. Principe	41
II.2. Couples Donneur-Accepteur utilisés dans une cellule organique à hétérojonction	41
II.2.a. Couples Polymère/Semi-conducteur inorganique	42
II.2.b. Couples Polymère/Petite molécule	43
II.2.c. Couples petite molécule/petite molécule	46
II.2.d. Couples polymère/dérivé du fullerène	47

II.2.e.	Couples petite molécule/dérivé de fullerène	48
II.2.f.	Couple polymère/polymère	50
II.3.	<i>Les mélanges ternaires et additifs</i>	51
II.3.a.	Molécule acceptrice ou donneuse comme additif	54
II.3.b.	Colorant comme additif.....	55
II.3.c.	Agent compatibilisant comme additif	57
II.3.d.	Polymère isolant comme additif	58
III.	RESEAUX (SEMI-)INTERPENETRES DE POLYMERES	60
III.1.	Définition	60
III.2.	Voies de synthèse	60
III.3.	RIP et semi-RIP dans le domaine photovoltaïque.....	62
IV.	CONTEXTE ET BIBLIOGRAPHIE DES COUCHES BLOQUANTES A BASE DE PEDOT:PSS.....	66
IV.1.	Principe.....	66
IV.2.	Élaboration d'une couche mince de PEDOT:PSS.....	68
IV.2.a.	Préparation de la surface ITO	68
IV.2.b.	Additifs en solution : amélioration de la morphologie et de la conductivité.....	69
IV.2.c.	Traitement à posteriori de la couche déposée de PEDOT/PSS	71
V.	CONCLUSION.....	73
CHAPITRE II: COUCHE BLOQUANTE A BASE DE PEDOT:PSS		79
I.	PARTIE EXPERIMENTALE : POLY(ETHYLENE GLYCOL) EN TANT QU'ADDITIF AU PEDOT:PSS	83
I.1.	Choix de l'additif.....	83
I.1.a.	Caractéristiques.....	83
I.1.b.	Stabilité thermique des constituants	85
I.1.c.	Propriétés optiques	86
I.2.	Formation du réseau poly(éthylène glycol)	87
I.2.a.	Sans amorceur	87
I.2.b.	Avec amorceur	88
I.3.	Etude de la couche de PEDOT:PSS modifiée	89
I.3.a.	Mélange PEDOT:PSS/PEGM.....	90
I.3.a.i	Aspect morphologique	90
I.3.a.ii	Propriétés optiques	92
I.3.a.iii	Propriétés photovoltaïques	92
I.3.b.	Mélange PEDOT:PSS/PEO.....	93
I.3.b.i	Propriétés conductrices.....	94
I.3.b.ii	Performances photovoltaïques	96
I.3.b.iii	Stabilité thermique des cellules.....	97
II.	CONCLUSION.....	98
CHAPITRE III: ETUDE DE LA COUCHE ACTIVE MODIFIEE PAR UN RESEAU POLYMETHACRYLATE D'ALKYLE		101
I.	INTRODUCTION.....	105

II.	RESEAUX A BASE DE METHACRYLATE D'ALKYLE.....	108
II.1.	<i>Cinétique de la formation des réseaux simples polyméthacrylate d'alkyle par DSC et par FTIR...</i>	108
II.1.a.	Rôle de l'amorceur	108
II.1.b.	Formation du réseau polyméthacrylate d'alkyle	109
II.2.	<i>Caractérisations des réseaux polyméthacrylate d'alkyle</i>	113
II.2.a.	Mesure des fractions solubles par extraction solide/liquide.....	114
II.2.b.	Caractérisations thermiques et thermomécaniques des réseaux obtenus	115
II.3.	<i>Incorporation de PCBM dans les réseaux polyméthacrylate d'alkyle</i>	121
III.	ETUDE DE LA COUCHE ACTIVE MODIFIEE	126
III.1.	<i>Structuration du mélange P3HT:PCBM en présence de méthacrylates d'alkyle</i>	126
III.1.a.	Sans traitement thermique	126
III.1.b.	Avec traitement thermique	128
III.2.	<i>Etude du vieillissement thermique</i>	131
III.2.a.	Influence de la couche de PEDOT:PSS sur le vieillissement	131
III.2.b.	Influence de la proportion de mélange méthacrylate dans les couches actives	132
III.3.	<i>Etude du vieillissement photochimique</i>	139
IV.	INTEGRATION DU SYSTEME DANS LES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES.....	143
IV.1.	<i>Influence du traitement thermique sur les données photovoltaïques</i>	143
IV.2.	<i>Influence de la présence du réseau sur la stabilité photovoltaïque : Vieillissement thermique</i>	145
V.	CONCLUSION.....	151
	CONCLUSION GENERALE	153
	ANNEXES.....	159

Liste des abréviations

AFM	Microscopie à force atomique (Atomic force microscopy)
AIBN	2,2'-Azobis-isobutyronitrile
AIE	Agence Internationale de l'Energie
AMx	Masse d'air
BDMA	Diméthacrylate de butyle
BHJ	Hétérojonction en volume (Bulk heterojunction)
BMA	Méthacrylate de butyle
BTD-TNP	Dithyryl-benzothiadiazole - cyanovinylène-p-nitrophenyl
CN	1-chloronaphtalène
Cu(CN) ₄ P	[2,3,12,13-tétracyano-5,10,15,20-tetrakis(3,5-ditert-butylphenyl)porphyrinato]cuivre(II)]
D/A	Donneur/Accepteur
DCF	6,6-dicyanofulvenes
DCN-8CQA	Quinacridone bi-substitué dicyano
DDMA	Diméthacrylate de 1,12-dodécyle
DDMAP	N-dodecyl-N,N-diméthyl-3-ammonio-1-propanesulfonate
DiblocCopo1	Copolymère dibloc de pérylène et de P3HT régiorégulier
DiblocCopo2	Copolymère dibloc de fullerène et de P3HT régiorégulier
DIO	1,8-diiodooctane
DMA	Analyse dynamique mécanique
DMCSP	1-(N,N-diméthylcarbamoyle)-4-(2-sulfoéthyl)pyridinium hydroxide
DNSPN	N,N-diméthyl-N-[3-(sulfoxy)propyl]-1-nonanaminium hydroxide
DPP-CN	Diketopyrrolopyrrole - cyanovinylène-4-nitrophenyl
DSC	Analyse calorimétrique différentielle (differential scanning calorimetry)
E'	Module de conservation
EH-DPP-TFPV	3,6-bis-[2,20]bithiophenyl-5-yl-2,5-di-éthylhexylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione-trifluorométhyl phenyl-vinylène
F8BT	Poly[(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl)- <i>alt</i> -(benzo[2,1,3]thiadiazol-4,8-diyl)]
FF	Facteur de forme
FLC8	Poly[2,3-bis(thiophen-2-yl)-acrylonitrile-9,90-dioctyl-fluorene]
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
HOMO	Orbitale moléculaire la plus haute occupée (highest occupied molecular orbital)
ICBA	Indène-C ₆₀ bisadduct

Abréviations

I_p	Indice de polymolécularité
I_{sc}	Courant de court-circuit (short-cut)
ITO	Oxyde d'Indium et d'étain (Indium Tin Oxide)
J_{sc}	Densité de courant de court-circuit
L_D	Longueur de diffusion d'un exciton dans la couche active
LMA	Méthacrylate de lauryle
LUMO	Orbitale moléculaire la plus basse non occupée (lowest unoccupied molecular orbital)
MDMO-PPV	Poly(2-méthoxy-5-(3,7-diméthyl-octyloxy)-1,4-phénylènevinylène)
MEH-PPV	Poly[2-méthoxy-5-(2-éthyl-hexyloxy)-1,4-phénylène-vinylène]
MEHQ	Ether de monométhyle hydroquinone
M_n	Masse moyenne en nombre
NMP	N-méthyl pyrrolidone
OLED	Diode électroluminescente (Organic light emitting diode)
OT	Octanedithiol
P3HNT	Poly(3-(5-hexenyl)thiophène)
P3HT	Poly(3-hexylthiophène)
P3HT-azide	Azide groups attached to the end of the alkyl chain in P3HT
P3HTb-P3TODT	Poly(3-hexylthiophène)-block-poly[3-(2,5,8,11-tetraoxadodecane)thiophène]
P3HTco-EHT	Poly(3-hexylthiophène-co-3-(2-éthylhexyl)thiophène)
P3HTT-DPP	Poly(3-hexylthiophène-thiophène-diketopyrrolopyrrole)
P6	Polythiophène avec des groupements perfluorophenyl
PANI	Polyaniline
PBDMA	Poly(diméthacrylate de butyle)
PBMA	Poly(méthacrylate de butyle)
Pc	Phthalocyanine
PC71BM	[6,6]-phenyl C ₇₁ butyric acid methyl-ester
PCBA	Bis-[6,6]-phényl C ₆₁ -butyric acide
PCBG	C ₆₁ -Butyric Acid Glycidol Ester
PCBM	[6,6]-phényl-C ₆₁ -butanoate de méthyle
PCBTTE	[6,6]-phenyl-C ₆₁ -butyric acid 2-(2'-thienyl)ethyl ester
PCPDTBT	Poly[N-9"-hepta-decanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)
PCz	Poly(2,7-carbazole)
PDDMA	Poly(diméthacrylate de dodécanediol)
PDI	Pérylène diimide

PEDOT:PSS	Poly(3,4-éthylène dioxythiophène) : polystyrène sulfonate
PEG	Poly (éthylène glycol)
PEGDM	Poly(éthylène glycol) diméthacrylate
PEGM	Poly(éthylène glycol) méthacrylate méthyl ether
PEO	Poly (oxyde d'éthylène)
PET	Polyéthylène téréphtalate
PLMA	Poly(méthacrylate de lauryle)
PN	Jonction ou hétérojonction donneur/accepteur
PPV	poly(p-phénylène vinylène)
PTPA-P3HT-PTPA	Poly (4-vinyltriphenylamine)- <i>b</i> -poly (3-hexylthiophene)- <i>b</i> -poly (4-vinyltriphenylamin)
RIP	Réseau interpénétré de polymères
R-P3HT	Poly(3-hexylthiophene) aléatoire
R_s	Résistance en série d'une cellule photovoltaïque
R_{SH}	Résistance en parallèle (shunt) d'une cellule photovoltaïque
Semi-RIP	Réseau semi-interpénétré de polymères
SiNc	Silicon naphthalocyanine bis(trihexylsilyl oxide)
SiPc	Silicon phthalocyanine bis(trihexylsilyl oxide)
$\tan \delta$	Facteur d'amortissement
T_g	Température de transition vitreuse
TGA	Analyse thermogravimétrique (thermogravimetric analysis)
TPD	<i>N,N'</i> -Bis(3-methylphenyl)- <i>N,N'</i> -diphénylbenzidine
TPFPB	Tris(pentafluorophenyl)borane
T_α	Température de relaxation d'un polymère
V_{oc}	Tension en circuit ouvert

Introduction

Depuis plusieurs années se pose le problème de l'épuisement progressif des ressources d'énergies fossiles (charbon, pétrole et gaz naturel) et fissiles (uranium), ainsi que l'impact de l'utilisation de celles-ci sur l'environnement. La recherche sur des sources d'énergies renouvelables constitue donc un enjeu technologique majeur. L'énergie solaire, très bien exploitée par la nature, est une des sources d'énergie renouvelable qui présente le plus d'attrait. En effet, le soleil représente une source énergétique propre et inépuisable, accessible à tous sur la planète et pouvant perdurer sur quelques milliards d'années. Actuellement 80 % de la production mondiale d'électricité est basée sur les énergies fossiles. Bien que la part de la production d'électricité renouvelable soit en augmentation dans la production totale mondiale, la part d'énergie fournie par le photovoltaïque n'est que de 0,5% en 2012 par rapport à la production électrique¹. La majeure partie des panneaux photovoltaïques à usage domestique est à base de silicium et atteignent des rendements photovoltaïques voisins de 15 %. Néanmoins, malgré l'abondance du silicium sur notre planète, les coûts de production et de recyclage des panneaux photovoltaïques restent relativement élevés. Une alternative est envisagée par l'utilisation des systèmes organiques présentant des avantages économiques et environnementaux compensant les plus faibles rendements de conversion de ces cellules par rapport à celles à base de silicium : leurs propriétés mécaniques telles que la flexibilité et la légèreté permettent une facilité de mise en œuvre et en conséquence un accroissement des domaines d'utilisation.

Une grande partie des recherches se concentre actuellement sur l'amélioration du rendement photovoltaïque des dispositifs organiques. En janvier 2013 la société Heliatek, basée en Allemagne, annonce un rendement record de 12% sur une cellule organique en utilisant une structure tandem.

Cependant et au-delà du rendement, la performance de ces cellules doit inévitablement avoir une faible dégradation lors de leur utilisation. Or, l'autre verrou technologique de ces systèmes tout organique se situe au niveau de leur durée de vie limitée. Il est en effet reconnu que l'action combinée de la lumière solaire, de la température de fonctionnement relativement élevée (80°C), de l'oxygène et de la vapeur d'eau entraîne une diminution rapide des performances. Ces différents facteurs mènent à des processus localisés de dégradation physique et/ou chimique. Ainsi, on observe entre autres, la dégradation de la couche active de la cellule, mais aussi celle des interfaces. L'objectif à court terme des industriels du photovoltaïque organique est d'atteindre un rendement de 10% pour une durée de vie supérieure à 10 000 heures.

Des systèmes d'encapsulation permettant de limiter au mieux l'exposition à l'eau et à l'oxygène sont déjà expérimentés. Néanmoins, ceux-ci possèdent également une durée de vie limitée en partie due à la dégradation de l'adhésif utilisé. De plus, encapsuler une cellule induit des contraintes

mécaniques et électriques. Il est donc nécessaire d'améliorer la stabilité intrinsèque des cellules organiques avant d'envisager une exploitation commerciale viable.

Il existe différents types d'architecture dans la famille des cellules photovoltaïques organiques. Les cellules appelées en structure standard comportent généralement une succession de couches comme l'illustre la figure ci-dessous :

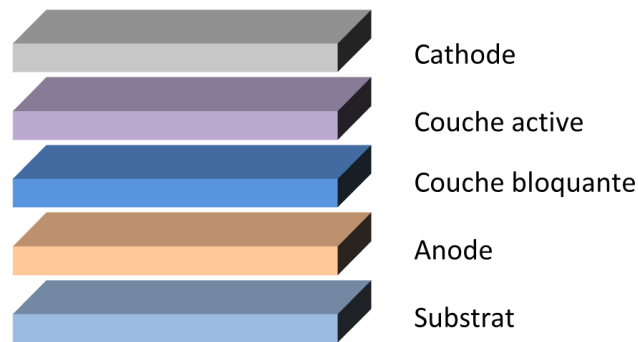


Figure 1: Représentation schématique d'une cellule photovoltaïque organique à structure standard

Lors des travaux de cette thèse, nous avons utilisé cette structure avec les composés suivants : verre/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al. L'ITO est un oxyde d'indium et d'étain, très souvent utilisé en tant qu'anode. Le PEDOT:PSS est constitué de poly(3,4-éthylène dioxythiophène) et de polystyrène sulfonate. Sa présence est indispensable pour le bon fonctionnement d'une cellule. En effet, il sert à la fois de couche de passivation permettant un dépôt homogène de la couche active mais surtout, par ses caractéristiques physiques (une mobilité des trous très supérieure à la mobilité des électrons) il empêche les électrons d'atteindre l'ITO ce qui engendrerait un court-circuit. On appelle ce type de couche une couche bloquante. La couche active sera composée de poly(3-hexylthiophène) comme donneur et de [6,6]-phényl-C₆₁-butanoate de méthyle comme accepteur d'électrons. Cette architecture est l'une des plus étudiées dans le domaine du photovoltaïque organique.

Dans cette cellule se produisent différentes dégradations à plusieurs niveaux. Au niveau de la couche bloquante, le PEDOT:PSS favorise la collecte de trous à l'électrode à base d'ITO tout en bloquant le passage aux électrons par sélectivité. Cependant le PEDOT:PSS présente un pH légèrement acide qui agit sur l'ITO et conduit à sa dégradation à long terme. Au niveau de la couche active, pour permettre la photo-génération des charges positives et négatives à partir des excitons, l'interface donneur (P3HT)-accepteur (PCBM) (D/A) doit être de taille caractéristique inférieure à quelques dizaines de nanomètres et former des domaines interpénétrés.

Cette couche photo-active présente 2 types de dégradation : le premier est une dégradation chimique, par l'exposition aux photons seuls ou par une combinaison des photons et de l'oxygène. Le

second type de dégradation est physique, les domaines (D/A) interpénétrés vont petit à petit se séparer, menant à une ségrégation de phases et induire une diminution de l'interface D/A. Cette interface joue un rôle très important au sein de la cellule car c'est à ce niveau que les charges générées (excitons) par l'absorbeur vont être séparées puis menées aux électrodes. Si l'interface diminue, il y aura alors moins d'électrons collectés pour une même puissance incidente et le rendement de la cellule décroîtra.

L'objectif de cette thèse est d'une part d'améliorer la stabilité morphologique de la couche bloquante d'électrons, mais aussi d'améliorer celle de la couche active.

Pour améliorer la stabilité morphologique de la couche bloquante, et de la couche active, il a été choisi d'introduire un réseau polyméthacrylate d'alkyle dans chacune des deux couches. Sachant que le PEDOT:PSS d'une part et le P3HT d'autre part, sont des polymères linéaires, l'introduction d'un réseau tridimensionnel au cœur des couches formera alors un réseau semi-interpénétré de polymères.

Ce manuscrit de thèse se divise en 3 chapitres ;

- le premier décrira le principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques organiques ainsi qu'un état de l'art non exhaustif des couches actives en vue d'améliorer la stabilité et/ou le rendement des cellules. Les notions de réseaux interpénétrés de polymères, semi-interpénétrés de polymères seront introduites et leurs applications potentielles dans le domaine photovoltaïque seront décrites. Ce chapitre se terminera par une description du rôle de la couche de PEDOT:PSS comme couche bloquante ainsi que des améliorations reportées dans la littérature.
- Le second sera axé sur l'amélioration de la stabilité de la couche bloquante et de l'interface ITO/PEDOT:PSS par l'élaboration de réseaux semi interpénétrés à base de PEDOT:PSS.
- Enfin, le dernier chapitre détaillera les réseaux utilisés, leur élaboration, leur caractérisation, ainsi que leur introduction dans la couche active et la caractérisation des paramètres photovoltaïques d'une cellule modifiée par rapport à une cellule de référence.

Références

¹ Quatorzième inventaire, La production d'électricité renouvelable dans le monde, www.energies-renouvelables.org

Chapitre I: Bibliographie

SOMMAIRE

I.	GENERALITES SUR LE PHOTOVOLTAÏQUE.....	23
I.1.	Contexte énergétique mondial et national.....	23
I.2.	Historique du photovoltaïque.....	24
I.3.	Le gisement solaire.....	26
I.4.	Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique.....	27
I.4.a.	Mécanismes mis en jeu	27
I.4.a.i	Absorption d'un photon	28
I.4.a.ii	Diffusion de l'exciton	29
I.4.a.iii	Dissociation de l'exciton	29
I.4.a.iv	Transport des porteurs de charges.....	30
I.4.a.v	Collecte des charges	31
I.4.b.	Les différentes architectures de cellules organiques	32
I.4.b.i	Structure monocouche (Schottky).....	32
I.4.b.ii	Structure bicouche	32
I.4.b.iii	Hétérojonction en volume	34
I.4.b.iv	Structure inverse	35
I.4.b.v	Structure tandem.....	36
I.5.	Caractéristiques $I(V)$	36
I.5.a.	Tension en circuit ouvert V_{OC}	37
I.5.b.	Courant de court-circuit I_{SC} ou densité de courant de court-circuit J_{SC}	37
I.5.c.	Facteur de forme FF	38
I.5.d.	Rendement quantique externe	38
I.5.e.	Rendement de conversion en puissance η	39
I.5.f.	Circuit équivalent d'une cellule	39
II.	ETAT DE L'ART DES COUCHES ACTIVES A BASE D'HETEROJONCTION EN VOLUME	41
II.1.	Principe.....	41
II.2.	Couples Donneur-Accepteur utilisés dans une cellule organique à hétérojonction.....	41
II.2.a.	Couples Polymère/Semi-conducteur inorganique	42
II.2.b.	Couples Polymère/Petite molécule	43
II.2.c.	Couples petite molécule/petite molécule	46
II.2.d.	Couples polymère/dérivé du fullerène.....	47
II.2.e.	Couples petite molécule/dérivé de fullerène	48
II.2.f.	Couple polymère/polymère	50
II.3.	Les mélanges ternaires et additifs.....	51
II.3.a.	Molécule acceptrice ou donneuse comme additif	54
II.3.b.	Colorant comme additif.....	55
II.3.c.	Agent compatibilisant comme additif	57
II.3.d.	Polymère isolant comme additif	58

III.	RESEAUX (SEMI-)INTERPENETRES DE POLYMERES	60
III.1.	Définition	60
III.2.	Voies de synthèse	60
III.3.	RIP et semi-RIP dans le domaine photovoltaïque	62
IV.	CONTEXTE ET BIBLIOGRAPHIE DES COUCHES BLOQUANTES A BASE DE PEDOT:PSS	66
IV.1.	Principe	66
IV.2.	Élaboration d'une couche mince de PEDOT:PSS	68
IV.2.a.	Préparation de la surface ITO	68
IV.2.b.	Additifs en solution : amélioration de la morphologie et de la conductivité	69
IV.2.c.	Traitement à posteriori de la couche déposée de PEDOT/PSS	71
V.	CONCLUSION	73

I. Généralités sur le photovoltaïque

Ce chapitre présente les principales notions nécessaires à la compréhension du domaine photovoltaïque organique. Après une description générale sur l'application photovoltaïque et ses différentes filières technologiques, nous décrirons le fonctionnement de cellules organiques au travers de leurs caractéristiques principales.

Dans une deuxième partie un état de l'art des couches actives à base d'hétérojonction en volume sera présenté. Cette partie sera consacrée à répertorier tout d'abord les différents couples donneur/accepteur d'une cellule organique. Puis dans un deuxième temps, seront décrits les mélanges ternaires ou additifs introduits dans la couche active en vue d'améliorer la stabilité de celle-ci au cours du temps de même que sa morphologie.

La troisième partie abordera l'intérêt d'un réseau interpénétré de polymère (RIP) pour une application photonique ainsi que quelques travaux sur le photovoltaïque associant un RIP ou un mélange ternaire pour la couche active.

Enfin nous terminerons sur un état de l'art de la couche de PEDOT:PSS et certaines solutions apportées pour améliorer la conductivité électronique ou la planéité du dépôt.

I.1. Contexte énergétique mondial et national

Aujourd'hui, dans un contexte d'accroissement de la population mondiale et de développement rapide des pays émergents, l'Agence Internationale de l'Energie (AIE)¹ prévoit une augmentation d'au moins 50% des besoins mondiaux en énergie primaire à l'horizon 2040. Face à cette demande toujours croissante, à l'appauvrissement des énergies fossiles (pétrole, gaz, charbon), qui restent néanmoins actuellement les sources primaires majoritaires de production d'électricité dans le monde (60 %), et aux événements récents dramatiques quant à l'énergie nucléaire, le recours aux énergies alternatives et renouvelables est devenu une priorité.

Une énergie renouvelable est définie comme une source d'énergie exploitée par l'Homme, se renouvelant de telle manière que l'on peut considérer cette ressource comme inépuisable à l'échelle de temps humaine.

En 2010, le Grenelle de l'environnement a prévu de porter la part des énergies renouvelables à au moins 23 % de la consommation d'énergie finale de la France d'ici à 2020². La réalisation de cet objectif, si elle implique une croissance exponentielle de la puissance installée, ne donnerait

toutefois à cette source d'énergie photovoltaïque qu'une place assez réduite dans le bouquet énergétique français. L'énergie photovoltaïque représenterait ainsi en 2020, 1,2 % de la consommation électrique nationale ou 5 % de la production d'électricité à partir de sources d'énergie renouvelable. Cet objectif correspond à la mise en service d'environ 5 400 hectares de panneaux solaires photovoltaïques, chiffre approximatif dans la mesure où l'évolution des technologies peut avoir pour effet de réduire la surface de panneaux nécessaires.

I.2. Historique du photovoltaïque

La conversion de la lumière en électricité, appelée effet photovoltaïque, a été découverte par Antoine Becquerel en 1839. Il a mis en évidence l'existence d'un photo-courant lorsqu'une électrode de platine recouverte de bromure ou de chlorure d'argent était illuminée en solution aqueuse. En 1875, le physicien Werner Von Siemens expose devant l'Académie des Sciences de Berlin un article sur l'effet photovoltaïque dans les semi-conducteurs. Malheureusement, le phénomène est encore considéré comme anecdotique jusqu'à la Seconde Guerre Mondiale. Les premières cellules sont apparues en 1930 avec les cellules à oxyde cuivreux puis au sélénium.

Ce n'est qu'en 1954 que trois chercheurs américains, Chapin, Pearson et Prince des laboratoires Bell mettent au point une cellule photovoltaïque au silicium avec un rendement de 6%³. On entrevoit alors la possibilité de fournir de l'électricité grâce à ces cellules. En 1955, le gouvernement américain annonce son projet de lancer une nouvelle génération de satellite: son prototype était pourvu de cellules solaires à base de silicium alors que jusqu'ici, les satellites étaient équipés de piles, dont la puissance décroissante dans le temps rendait leurs coûts excessifs. En avril 1958, le satellite Vanguard-1 fut le premier équipé de cellules solaires, source d'électricité autonome et fiable à long terme.

Au cours des années 80, la technologie photovoltaïque a progressé régulièrement par la mise en place de plusieurs centrales de quelques mégawatts. Outre pour l'alimentation d'habitations ou sites isolés, cette technologie est adaptable pour de nombreux produits de faible puissance: montres, calculatrices, balises radio et météorologiques, pompes et même réfrigérateurs solaires.

De nos jours, il existe différentes filières technologiques du photovoltaïque qui se différencient soit par le principe même de la cellule, soit par les matériaux qui la composent.

Les cellules à base de silicium sont les cellules les plus commercialisées à l'heure actuelle. Cette filière est elle-même sous-divisée en plusieurs technologies distinctes : le silicium monocristallin, le

silicium polycristallin, le silicium en ruban autosupporté et le silicium en couches minces nanocristallin et amorphe.

Les autres filières technologiques du photovoltaïques sont les cellules à couches minces (les chalcogénures), les cellules III-V multijonctions, les cellules nanocristallines à colorant et les cellules organiques.

Sur la Figure I-2 est présentée l'évolution des rendements photovoltaïques des différentes filières au cours du temps.

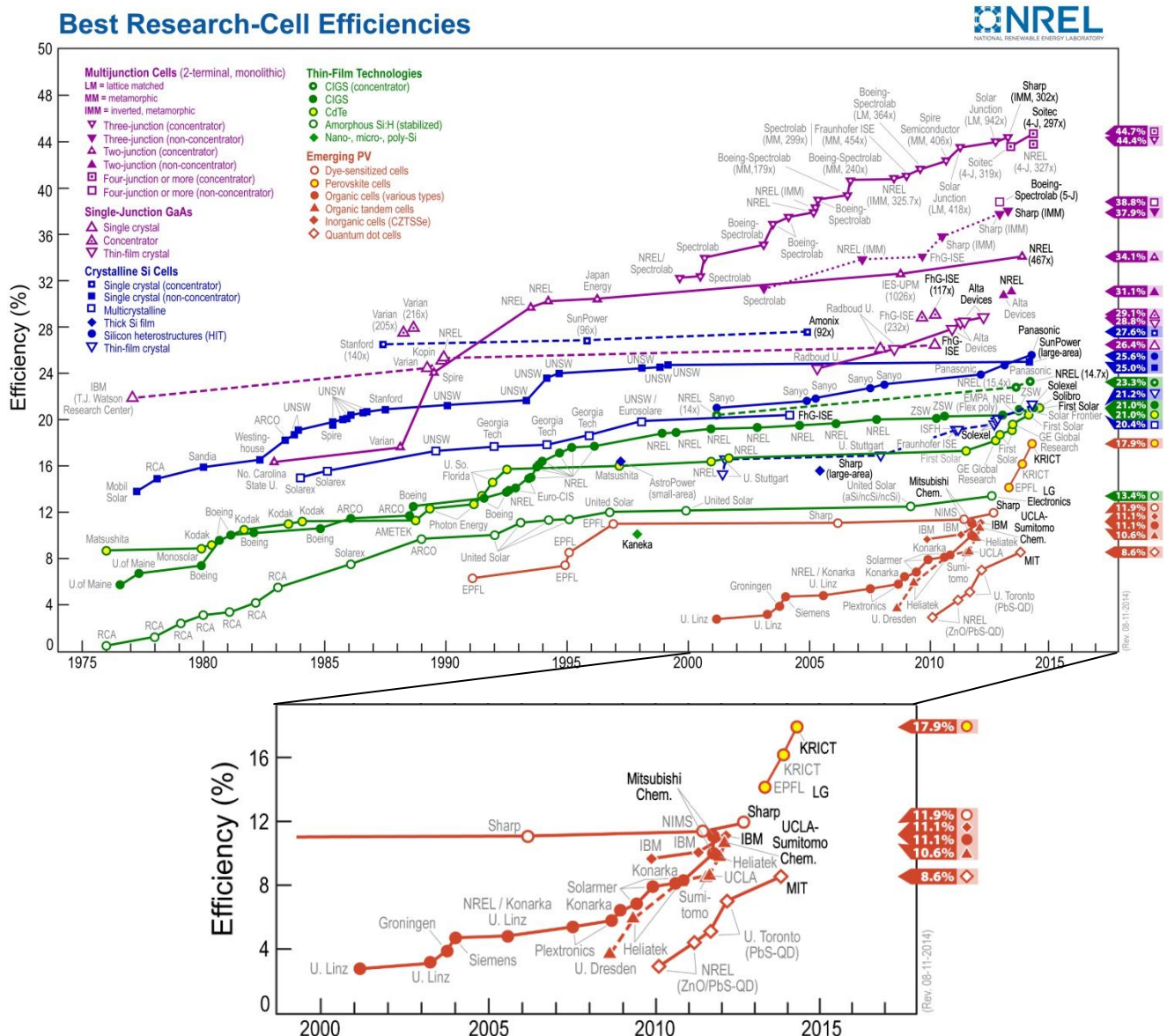


Figure 1-2: Historique des performances des différentes familles de dispositifs photovoltaïques avec encart spécifique aux cellules organiques (source NREL, octobre 2014)

I.3. Le gisement solaire

L'énergie solaire ne possède pas de problème de gisement : elle est disponible partout sur notre planète. Chaque année, la surface de la terre reçoit $1,6 \cdot 10^{18}$ kWh⁴, ce qui représente plus de 10 000 fois la consommation mondiale (estimée à $120 \cdot 10^{12}$ kWh toutes activités humaines confondues).

Cependant, la lumière qui nous parvient du soleil ne possède pas exactement le même spectre que celle émise par celui-ci. Le passage par l'atmosphère provoque une atténuation de la puissance du rayonnement solaire par l'absorption de certaines longueurs d'onde du spectre par les composés tels que l'ozone, l'eau ou encore le dioxyde de carbone. De plus, cette atténuation n'est pas homogène sur l'ensemble de la planète car elle dépend de l'épaisseur de la couche atmosphérique traversée.

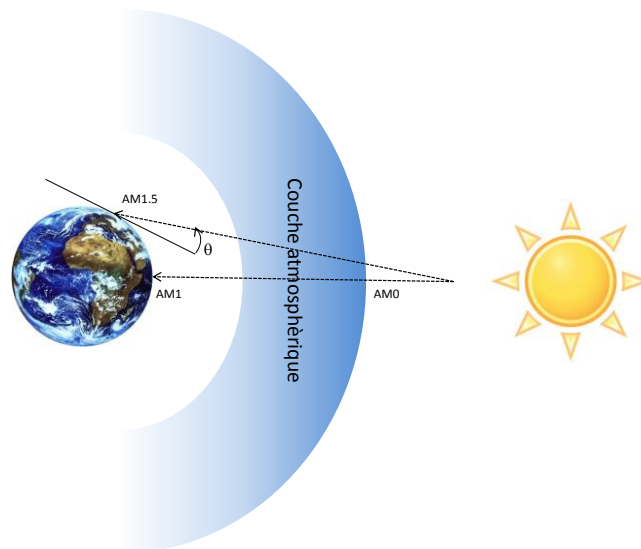


Figure I-3: Rayonnement solaire

Pour tenir compte de la distance parcourue par les rayons solaires, il est nécessaire d'introduire le terme AMx appelé masse d'air où l'indice x fait référence à la distance parcourue dans l'atmosphère par les rayons lumineux avant d'atteindre la surface terrestre (Figure I-3). x est défini par :

$$x = \frac{1}{\sin \theta}$$

où θ est l'angle entre l'horizon et la direction du rayonnement du soleil supposé unidirectionnel.

Ainsi, le spectre solaire dans des conditions AM0 correspond à un éclairage solaire hors atmosphère (Figure I-4), et un rayonnement venant du Soleil au zénith est considéré sous conditions

AM1. Les conditions standards imposent un éclairage de 100 mW.cm^{-2} avec une masse d'air AM1.5, et une température de cellule de 25°C .

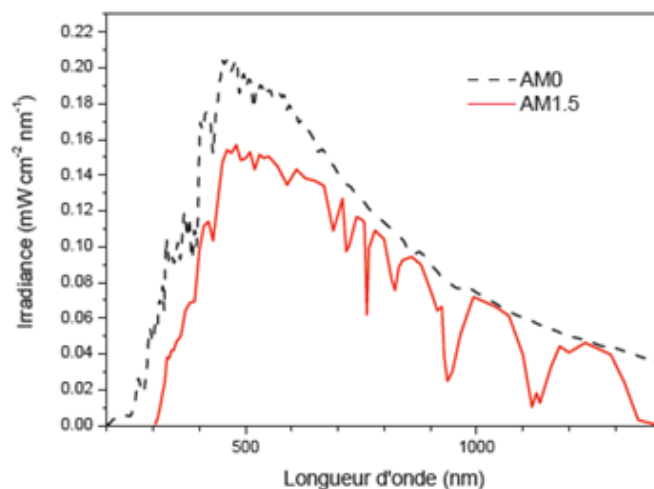


Figure I-4: Spectre solaire

Le rayonnement reçu de l'énergie solaire (Figure I-4) est composé de 5% de lumière ultraviolette, 43% de lumière visible et 52% de lumière infrarouge⁵. Le rayonnement maximal se situe entre 450 et 700 nm.

I.4. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique

I.4.a. Mécanismes mis en jeu

Les étapes décrites ci-après se produisent pour une cellule photovoltaïque organique c'est-à-dire dont la couche active est composée de matériaux semi-conducteurs. Ces matériaux se caractérisent par leur structure dite à bandes. En effet, ils possèdent des niveaux énergétiques caractéristiques se divisant en 2 parties :

- la bande de valence remplie d'électrons dont le plus haut niveau énergétique occupé par un électron est appelé HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital)
- la bande de conduction dont le niveau énergétique le plus bas est appelé LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)

Celles-ci sont séparées par une bande interdite aussi appelée bandgap, qui caractérise l'énergie à franchir pour que le matériau soit conducteur.

A partir de l'instant où la lumière pénètre au sein d'une cellule photovoltaïque organique, plusieurs mécanismes physiques se produisent menant à la production de charges électriques. Ces

différentes étapes déterminent l'efficacité de la photoconversion⁶ et sont décrites et illustrées ci-dessous (Figure I-5):

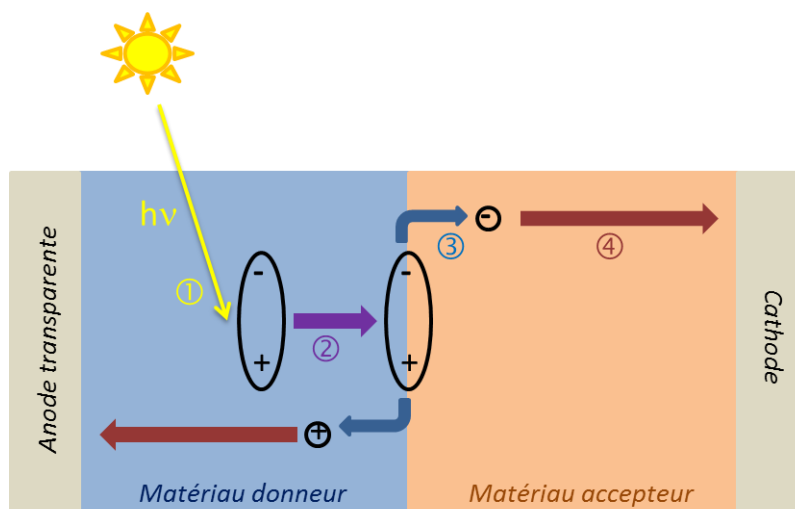


Figure I-5: Schéma du fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique

Les différentes étapes schématisées sont :

1. L'absorption d'un photon
2. La diffusion de l'exciton
3. La dissociation de l'exciton
4. Le transport des porteurs de charges
5. La collecte des charges

1.4.a.i Absorption d'un photon

Lorsqu'un photon atteint la couche active de la cellule photovoltaïque, l'apport énergétique qu'il fournit fait passer un électron du niveau énergétique HOMO au niveau LUMO. La transition d'un électron de la HOMO entraîne la formation d'une lacune électronique (ou trou), liée à l'électron par interaction électrostatique (Figure I-6). Cette paire électron-trou, aussi appelée exciton, est électriquement neutre. Lorsque les deux charges sont localisées sur une même molécule ou une même unité monomère, l'exciton est de type Frenkel⁷. A l'inverse, si les deux charges sont délocalisées sur plusieurs unités monomères, l'exciton est alors appelé de Mott-Wannier⁸. Dans le cas des matériaux organiques, ces excitons sont le plus souvent de type Frenkel⁹, du fait de la grande énergie de liaison entre les deux charges (contrairement à celle des excitons des matériaux inorganiques). Ainsi, pour parvenir à séparer les charges, il est nécessaire d'avoir un champ

électrique local capable de surpasser l'attraction coulombienne. C'est pourquoi, il est indispensable d'avoir la présence de deux matériaux organiques de niveaux énergétiques différents. L'un est appelé matériau « donneur », D (ou de type p) pour la capacité qu'il a à donner un électron (ou former un exciton), l'autre matériau étant appelé « accepteur », A (ou de type n) pour sa capacité à accepter un ou plusieurs électrons (séparer l'exciton et récupérer le(s) électron(s)). De plus, la durée de vie d'un exciton est de l'ordre de quelques centaines de picosecondes avant la recombinaison. Faute de dissociation, l'électron rejoint de nouveau le niveau HOMO en cédant son énergie de manière radiative (photoluminescence) ou non-radiative (chaleur), l'électron retourne alors à son état fondamental. Si l'exciton parvient à l'interface A/D, lieu où le champ électrique local est maximum, l'exciton va se dissocier avec injection de l'électron et du trou vers respectivement l'accepteur et le donneur. Le transport et la collecte des charges aux électrodes sont alors dépendants de la mobilité des charges dans les matériaux et de la facilité d'injection (positions énergétiques des HOMO pour le donneur et LUMO pour l'accepteur). Nous détaillerons ces processus dans le paragraphe suivant.

1.4.a.ii Diffusion de l'exciton

Dans les semi-conducteurs inorganiques, l'énergie d'attraction des excitons est faible (14,7 meV pour le silicium) et l'énergie thermique à température ambiante suffit à dissocier les charges. Dans le cas des matériaux organiques, cette force coulombienne est de plusieurs centaines de meV et l'énergie thermique n'est plus suffisante. La probabilité de recombinaison des charges devient alors beaucoup plus importante. En conséquence, il est primordial de dissocier les charges avant leur recombinaison. Pendant leur durée de vie, les excitons peuvent diffuser à travers la couche active sur une distance L_D qui est la longueur de diffusion de l'exciton, dépendante du matériau porteur de charges. La distance entre le point de création de l'exciton et son site de dissociation (l'interface des matériaux) ne doit donc pas dépasser L_D , sinon l'électron de l'exciton reviendrait alors à son état fondamental.

1.4.a.iii Dissociation de l'exciton

La génération de porteurs de charges libres est une étape clé dans le processus photovoltaïque. Dans le cas de semi-conducteurs organiques, la différence des niveaux énergétiques à l'interface entre les deux composés, appelée hétérojonction D/A, induit la formation d'un champ électrique fort capable d'assurer la dissociation des excitons. Le facteur déterminant l'efficacité de la dissociation est la différence d'énergie entre le niveau LUMO du donneur d'électrons (matériau possédant le niveau HOMO le plus haut des deux composés) et le niveau LUMO de l'accepteur

d'électrons (matériau possédant le niveau HOMO le plus bas des deux composés). Si la différence entre ces deux niveaux n'est pas d'au moins $0,3\text{eV}^{10}$, la dissociation est peu probable. En revanche, au-delà de cette valeur, la dissociation de l'exciton a lieu conduisant au transfert de charge. L'exciton se trouvant dans le matériau donneur (Figure I-6) se dissociera à l'interface et l'électron sera injecté dans la LUMO de l'accepteur du fait de son niveau énergétiquement plus bas.

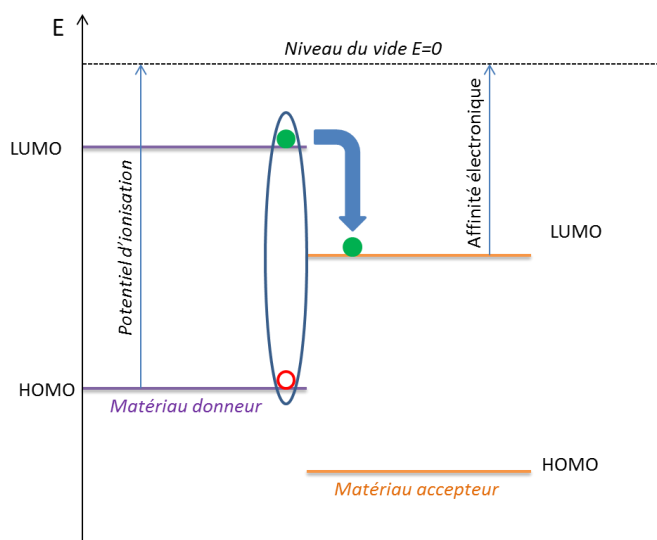


Figure I-6: Diagramme énergétique d'une hétérojonction donneur/accepteur

I.4.a.iv Transport des porteurs de charges

Après avoir été dissociés, les porteurs de charges doivent être transportés jusqu'aux électrodes où ils pourront être collectés. Pour assurer la meilleure diffusion possible des charges, il faut que les mobilités de trous et d'électrons soient les plus grandes possibles dans chaque matériau, d'autant plus que ce transport peut être affecté par la recombinaison des charges.

En revanche, les mobilités des charges doivent être du même ordre pour conserver une bonne balance des charges et éviter les excès de charges aux interfaces près des électrodes. Une plus grande organisation moléculaire est souvent facteur de bonnes mobilités, mais les impuretés, en jouant le rôle de pièges (centres de recombinaisons), peuvent aussi influencer sur ces valeurs de façon négative¹¹.

I.4.a.v Collecte des charges

La dernière étape de la conversion photovoltaïque consiste à collecter les charges aux électrodes. Le choix de ces dernières aura une grande influence sur les performances des cellules. En effet, les travaux de sortie de ces électrodes doivent permettre un contact ohmique (très faible résistance de contact) pour les électrons à l'interface accepteur/cathode et pour les trous à l'interface donneur/anode. Parallèlement, ces électrodes doivent être bloquantes pour les porteurs de charges opposés à ceux qu'elles doivent collecter (électron pour l'anode et trou pour la cathode). De plus, de par le fonctionnement même des cellules photovoltaïques, une des électrodes sera obligatoirement transparente pour permettre à la lumière d'atteindre la couche active.

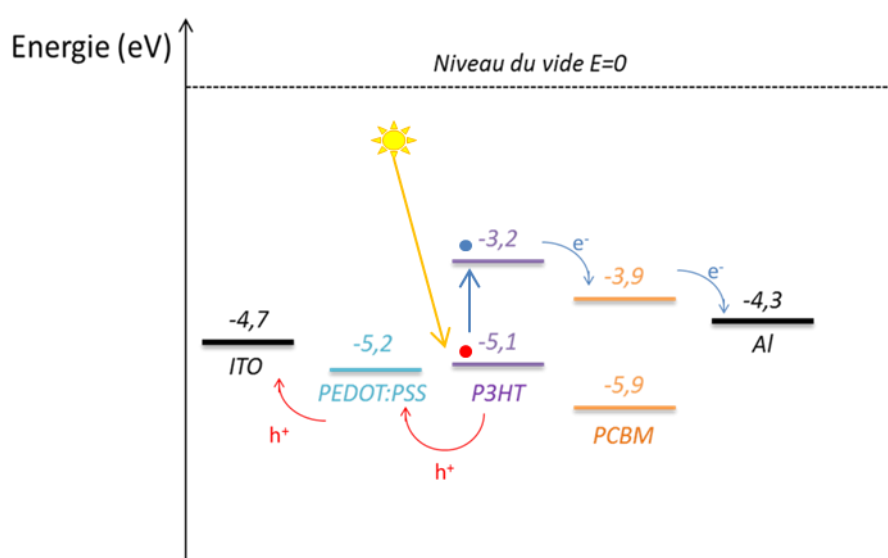


Figure I-7: Diagramme énergétique des niveaux des composés d'une cellule photovoltaïque organique à base de P3HT:PCBM

Les matériaux fournissant les meilleures caractéristiques quant à la collecte des charges sont les métaux : leur conductivité est élevée, ils sont faciles d'accès, facilement déposables par évaporation sous vide et donnent accès à toute une gamme de travaux de sortie. Pour la collecte des électrons, il est préférable d'utiliser des métaux avec un faible travail de sortie tels que l'aluminium, l'argent ou le calcium (4,3 ; 4,26 et 2,87eV respectivement). En ce qui concerne la collecte de trous, l'électrode la plus utilisée à l'heure actuelle pour les cellules photovoltaïques organiques est l'oxyde d'indium et d'étain : ITO (Indium Tin Oxide). Cet oxyde offre la propriété d'être relativement transparent à toute longueur d'onde supérieure à 320nm et d'avoir un travail de sortie de 4,7 eV. L'ITO peut également être déposé sur un substrat flexible tel que le polyéthylène téréphtalate (PET)^{12, 13}. Cependant, son

coût de fabrication est élevé et les techniques de dépôt restent fastidieuses. Outre l'ITO, des polymères comme la polyaniline^{14, 15, 16, 17, 18, 19} (PANI) ou (PEDOT : PSS)^{20, 21, 22, 23, 24, 25, 16} et des systèmes à base de nanotubes de carbone^{26, 27, 28, 29} sont également utilisés comme électrodes pour les cellules solaires, mais ils présentent des conductivités plus faibles que celles de l'ITO.

I.4.b. Les différentes architectures de cellules organiques

Dans ce paragraphe sont présentées les différentes structures de cellules à base de polymères, qui se différencient essentiellement par la composition de la couche active.

I.4.b.i Structure monocouche (Schottky)

Les premières cellules photovoltaïques organiques ont été réalisées à partir d'une couche de matériau actif insérée entre deux électrodes de métaux de travaux de sortie différents. Dans cette configuration dite de Schottky, le photo-courant est dû à la dissociation des excitons aux interfaces semi-conducteur organique /métal. Les propriétés photovoltaïques dépendent alors fortement de la nature des électrodes. Différents polymères ont ainsi été testés comme couche active sans résultat significatif (rendement inférieur à 0,1%^{30, 31, 32} voire 0,38% pour le N,N-bis[4-(N,N-diethylamino)benzylidene]diaminomaleonitrile³³). En effet, l'hétérogénéité de la distribution des charges et leur accumulation à l'interface métal/polymère contribue à la chute du rendement^{34, 35}. De plus, le problème d'augmentation des résistances séries, causé par les faibles mobilités des porteurs, limite le courant de court-circuit et par conséquent le rendement. Enfin, si l'exciton est créé près de l'interface ohmique, il doit traverser toute l'épaisseur du matériau pour atteindre le site de dissociation, or la longueur de diffusion excitonique est faible, de l'ordre de 5 à 20 nm.

En résumé, même si dans une structure monocouche il est possible de mesurer un effet photovoltaïque, ces cellules n'ont pas les atouts pour atteindre des rendements élevés.

I.4.b.ii Structure bicouche

Une structure bicouche, aussi appelée hétérojonction PN, se compose de deux matériaux semi-conducteurs organiques de natures différentes : accepteur et donneur d'électrons mis en contact entre deux électrodes. Les interfaces anode/donneur et cathode/accepteur présentent des contacts ohmiques ; la dissociation de l'exciton se fait donc à l'hétérojonction entre les deux semi-conducteurs grâce au champ électrique présent.

Ce type de structure a été étudié dès les années 1990. L'équipe du prix Nobel d'Heeger et Sariciftci a travaillé sur un couple donneur/accepteur que sont le poly[2-méthoxy-5-(2-éthyl-hexyloxy)-1,4-phénylène-vinylène](MEH-PPV) et le C_{60} et a montré l'existence d'un transfert de charge ultra-rapide entre ces deux entités^{36, 37}. Cependant les rendements de ces cellules n'étaient que de l'ordre de 0,05%. Récemment, un rendement de 3,3% a été atteint pour un couple EH-DPP-TFPV/ C_{60} ³⁸ (EH-DPP-TFPV : 3,6-bis-[2,20]bithiophenyl-5-yl-2,5-di-ethylhexylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione-trifluoromethyl phenyl-vinylene) (Figure I-8).

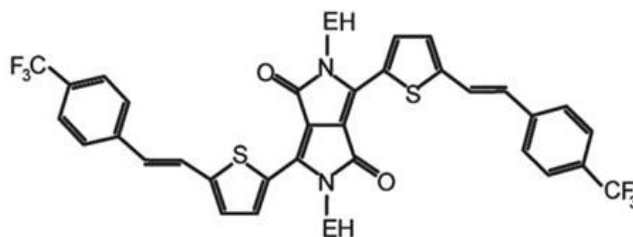


Figure I-8: EH-DPP-TFPV

Il est à noter que les performances obtenues pour des structures bicouches à base de petites molécules sont bien supérieures à celles obtenues pour des cellules à base de polymères grâce à une grande pureté des produits et à une non polymolécularité. L'équipe de Forrest a notamment développée des cellules à base de CuPc (phtalocyanine de cuivre) et de C_{60} atteignant un rendement record de 5,7 %³⁹.

Ces cellules souffrent néanmoins d'une faible absorption dans le cas de couches dont l'épaisseur est de l'ordre de grandeur de la longueur de diffusion de l'exciton. Dans le cas où ces couches sont plus épaisses et absorbent mieux, il n'en reste pas moins que seule l'interface entre les deux matériaux permet la conversion photovoltaïque. Ainsi de nombreuses pertes de photocourant peuvent avoir lieu dues aux recombinaisons des excitons générés loin de l'interface.

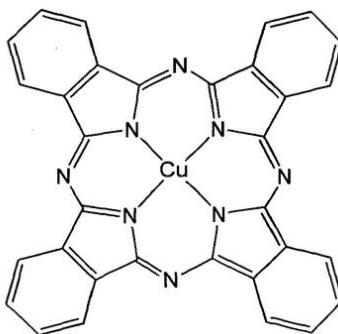


Figure I-9 : structure chimique de la phtalocyanine de cuivre

I.4.b.iii Hétérojonction en volume

La structure à hétérojonction D/A en volume, ou bulk heterojunction, est un mélange physique de deux semi-conducteurs organiques. Ce type d'architecture présente l'avantage de démultiplier l'interface donneur/accepteur, zone de dissociation des excitons, et ainsi réduire le problème de pertes par recombinaisons des excitons générés loin de l'interface (dans le cas des structures bicouches).

C'est en 2001 que Sariciftci *et al.* montrent le potentiel de cette structure en utilisant le poly(2-méthoxy-5-(3,7-diméthyl-octyloxy)-1,4-phénylènevinylène) (MDMO-PPV, Figure I-10) comme matériau donneur et le [6,6]-phényl-C₆₁-butanoate de méthyle (PCBM, dérivé de fullerène) en matériau accepteur. Grâce à ce dernier « nouveau » matériau qui est plus soluble et forme de plus petites cristallites, un rendement de 2,5% est atteint⁴⁰. En 2003 ce rendement atteint 3% après optimisation⁴¹.

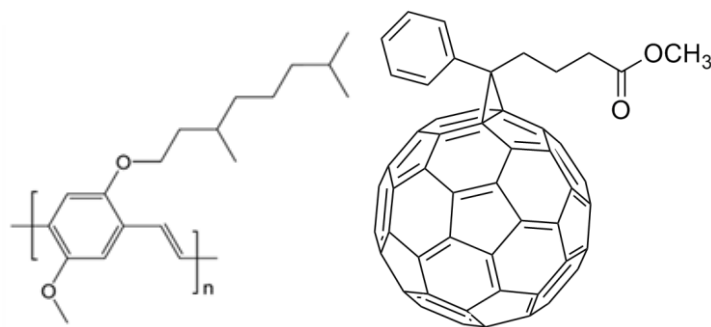


Figure I-10: Structure chimique du MDMO-PPV (à gauche) et du PCBM (à droite)

Les progrès viendront ensuite systématiquement grâce à de nouveaux polymères conjugués.

C'est d'abord le poly-3-hexylthiophène (P3HT) qui, pendant de longues années et de nombreuses études va donner les meilleures performances. Ce polymère possède une meilleure absorption dans le rouge que les dérivés de PPV et une meilleure stabilité environnementale. En jouant sur les solvants utilisés lors du dépôt et les traitements thermiques post-production, des valeurs de rendement de plus de 5% furent atteintes⁴². Depuis quelques années, de nouveaux polymères ont permis de dépasser le seuil des 5% de rendement, et actuellement Mitsubishi Chemicals détient le record avec un système présentant un rendement de 11,1% (source NREL)⁴³.

Au cours de cette thèse, nous avons choisi de travailler avec le P3HT et le PCBM dans cette structure d'hétérojonction en volume. Les détails des différentes couches et étapes de préparation seront vues dans la suite du manuscrit.

1.4.b.iv Structure inverse

Les cellules photovoltaïques à architecture classique intégrant une couche active sous forme d'hétérojonction en volume (comme par exemple le P3HT:PCBM) sont composées par une succession de couches : substrat de verre (ou PET)/ ITO/ PEDOT:PSS/ P3HT:PCBM/ Al (Figure I-11).

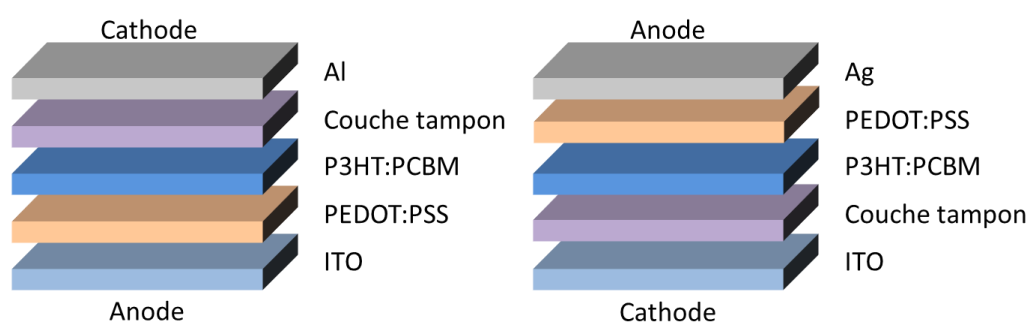


Figure I-11: Schéma d'une structure conventionnelle de cellule photovoltaïque (à gauche) et d'une structure inverse (à droite)

Cependant, ce type d'architecture présente plusieurs inconvénients. Tout d'abord, la couche de PEDOT:PSS, qui permet le transport de trous, possède une acidité élevée et mène à la dégradation de l'interface avec l'ITO et donc à une perte de performances. Hains *et al.* ont utilisé d'autres couches tampons pour remplacer le PEDOT:PSS, mais ils n'ont pas réussi à maintenir un rendement élevé à cause d'une grande résistance ohmique de la couche⁴⁴. D'autre part, le dépôt de la couche d'aluminium doit se faire sous un vide poussé ce qui augmente les prix de fabrication des dispositifs à grande échelle. C'est pour pallier ces inconvénients que les cellules photovoltaïques à structure inverse se sont développées. Contrairement à une structure classique, dans cette architecture, les polarités sont inversées. Les cellules sont illuminées par la cathode, qui est constituée d'un substrat recouvert d'une électrode transparente, d'où sont collectées et extraites les charges négatives. L'ITO reste le principal matériau utilisé pour la cathode dans la structure inverse et le PEDOT:PSS reste une couche tampon. L'électrode anodique est constituée par un métal opaque, tel que l'argent, l'or ou encore le cuivre dont le travail d'extraction est relativement important. Ces métaux présentent une stabilité à l'ambiante plus élevée que l'aluminium, ainsi la fabrication de cellules est moins complexe

et moins chère. Les cellules photovoltaïques organiques inverses présentent aujourd'hui des performances photovoltaïques très proches de celles exposées par les cellules conventionnelles⁴⁵.

I.4.b.v Structure tandem

Une des autres limitations des cellules photovoltaïques organiques est leur gamme d'absorption du spectre solaire. Pour répondre à cette difficulté, une nouvelle architecture de cellules a été créée en 2006, il s'agit des structures tandem. Elles sont constituées de deux cellules photovoltaïques empilées l'une sur l'autre. Ces deux cellules sont mises en série par la présence d'une couche de recombinaison de porteurs de charges les séparant.



Figure I-12: Architecture générale schématisée d'une cellule tandem

L'avantage de cette structure est de pouvoir combiner des cellules possédant des polymères de bandes interdites différentes, permettant de couvrir plus largement le spectre d'émission du rayonnement solaire. Le rendement photovoltaïque record de 12% a été atteint en janvier 2013 par la société Heliatek (Allemagne) en utilisant ce type de structure⁴⁶.

I.5. Caractéristiques I(V)

La Figure I-13 représente 2 courbes caractéristiques courant-tension $I(V)$ dans l'obscurité et sous illumination typique d'une cellule photovoltaïque à jonction D/A. Le tracé de cette courbe permet d'accéder à différents paramètres physiques caractéristiques du composant. Sous

illumination les premiers paramètres qui apparaissent sont le courant de court-circuit (I_{sc}) et la tension à circuit ouvert (V_{oc}).

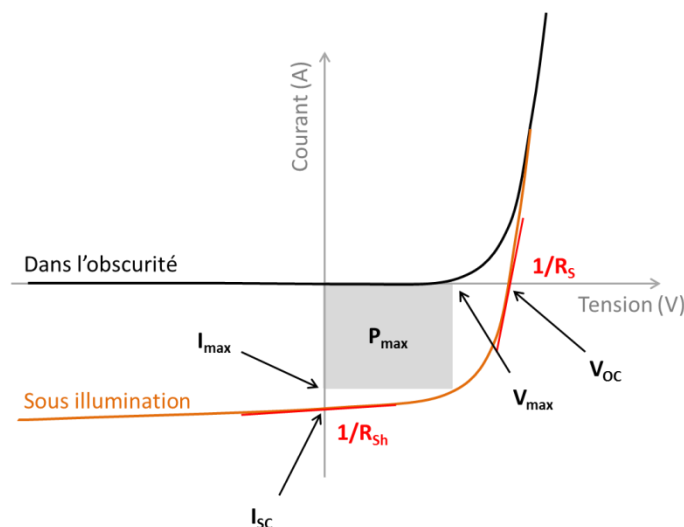


Figure I-13: Caractéristique $I(V)$

I.5.a. Tension en circuit ouvert V_{oc}

La tension à circuit ouvert est obtenue quand le courant qui traverse la cellule est nul. Dans le cas de cellules solaires organiques, la V_{oc} est linéairement dépendante du niveau de la HOMO du matériau donneur et du niveau de la LUMO du matériau accepteur^{47,48}. D'autres facteurs affectent également la valeur de la V_{oc} telles que les interfaces aux électrodes⁴⁹. En effet les pertes de charges aux électrodes diminuent la valeur de la V_{oc} . Des traitements de surfaces des électrodes ou l'ajout de couches intermédiaires sont nécessaires pour améliorer l'adéquation entre le travail de sortie de l'électrode et la HOMO ou la LUMO du matériau donneur ou accepteur. Pour cela l'anode d'ITO est traitée par des techniques de plasma ou UV ozone, ou encore recouverte d'une couche qui transporte les trous avec un travail de sortie plus élevé. Le PEDOT:PSS est aussi utilisé dans cet objectif⁵⁰. Enfin, cette valeur décroît avec la température et varie peu avec l'intensité lumineuse⁵¹.

I.5.b. Courant de court-circuit I_{sc} ou densité de courant de court-circuit J_{sc}

Le courant de court-circuit I_{sc} correspond au courant fourni par la cellule en condition de court-circuit (tension nulle aux bornes de la cellule). Il s'agit du courant le plus important que l'on puisse obtenir avec une cellule solaire. Il croît linéairement avec l'intensité d'illumination de la cellule et dépend de la surface éclairée, de la longueur d'onde du rayonnement, de la mobilité des porteurs

et de la température⁵¹. La densité de courant de court-circuit J_{sc} est le rapport entre le courant de court-circuit et la surface active de la cellule. Cette surface correspond au pixel que forme la cathode.

I.5.c. Facteur de forme FF

Le facteur de forme FF rend compte de la qualité de la forme des courbes $I(V)$. Il est déterminé par l'équation suivante :

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{sc} \times V_{oc}} = \frac{I_{max} \times V_{max}}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad \text{Équation I-1}$$

où I_{max} et V_{max} représentent respectivement le courant et la tension du point de fonctionnement qui permet d'extraire le maximum de puissance (P_{max}) de la cellule (Figure I-13). Ses limites théoriques sont comprises entre 25% (comportement ohmique de la cellule) et 100% (comportement rectifiant)⁵². Le facteur de forme peut aussi donner des informations sur la qualité de l'interface matériau-électrode. Lorsque sa valeur descend en dessous des 25%, cela indique généralement la présence d'un contact non-ohmique ou d'une couche oxydée et/ou isolante à l'interface matériau-électrode.

I.5.d. Rendement quantique externe

Le rendement quantique est le rapport entre le nombre d'électrons dans le circuit externe et le nombre de photons incidents. Lorsque les photons perdus par réflexion (à la fenêtre de la cellule) et les photons perdus par transmission à travers toute la couche de la cellule (absorption incomplète) ne sont pas pris en compte, cette valeur s'appelle le rendement quantique interne, IQE (Internal Quantum Efficiency). Dans le cas contraire, ce paramètre s'appelle le rendement quantique externe, EQE (External Quantum Efficiency) et se définit comme suit :

$$EQE = \frac{J_{sc}(\lambda)}{\varphi(\lambda)} \times \frac{E_{photon}(\lambda)}{e} = \frac{J_{sc}(\lambda)}{\varphi(\lambda)} \times \frac{hc}{e\lambda} \quad \text{Équation I-2}$$

où J_{sc} est la densité de courant de court-circuit, φ le flux lumineux incident, e la charge de l'électron et E_{photon} l'énergie du photon (avec $E_{photon}=hc/\lambda$, h étant la constante de Planck, c la célérité de la lumière dans le vide et λ la longueur d'onde).

Le rapport $J_{sc}(\lambda)/\varphi(\lambda)$ est appelée « réponse spectrale » de la cellule, elle est notée $SR(\lambda)$. Elle représente la sensibilité de la cellule pour chaque longueur d'onde. On peut donc redéfinir le rendement quantique externe comme suit :

$$EQE = SR(\lambda) \times \frac{hc}{e\lambda} \quad \text{Équation I-3}$$

Le rendement quantique dépend du coefficient d'absorption des matériaux utilisés, de l'énergie d'ionisation, et de l'efficacité de la collecte. Il est mesuré en fonction de la longueur d'onde émise par une source monochromatique. Le rendement de 100% dans le cas idéal correspond à la récolte par les électrodes d'une paire électron-trou par photon incident.

I.5.e. Rendement de conversion en puissance η

Le rendement de conversion en puissance η des cellules photovoltaïques est défini par le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente, P_{in} .

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \times I_{SC} \times V_{OC}}{P_{in}} \quad \text{Équation I-4}$$

L'efficacité maximale de conversion d'une cellule n'a de signification que pour un domaine spectral et une intensité donnée. L'irradiation standard correspond à un nombre d'air masse $AM_{1,5}$

I.5.f. Circuit équivalent d'une cellule

Le comportement électrique d'une cellule photovoltaïque est généralement représenté par le circuit équivalent ci-dessous :

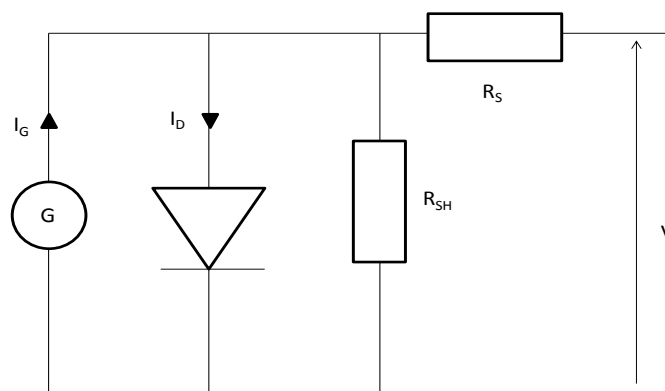


Figure I-14: Circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque

La cellule photovoltaïque produit un courant noté I_G dans le schéma équivalent. Il résulte de la dissociation des excitons en électrons et en trous mais ne tient pas compte de la recombinaison des charges.

La diode D représente la conductivité asymétrique dans la cellule solaire. Elle peut être due au contact bloquant à l'interface semi-conducteur / électrode ou au champ induit à l'interface D/A.

La résistance série R_s est liée à la mobilité des charges dans les matériaux. La pente de la courbe $I(V)$ au point V_{OC} correspond à l'inverse de la résistance série ($1/R_s$) (Figure I-13).

La résistance shunt R_{SH} en parallèle est associée à la recombinaison des charges et aux effets de bords. La pente de la courbe $I(V)$ au point I_{SC} représente l'inverse de la résistance shunt ($1/R_{SH}$). Pour minimiser les pertes, il faut diminuer R_s et augmenter R_{SH} . Le cas idéal est représenté par R_{SH} égale à l'infini et R_s égale à zéro⁵¹.

L'influence des deux résistances peut être schématisée comme suit (Figure I-15):

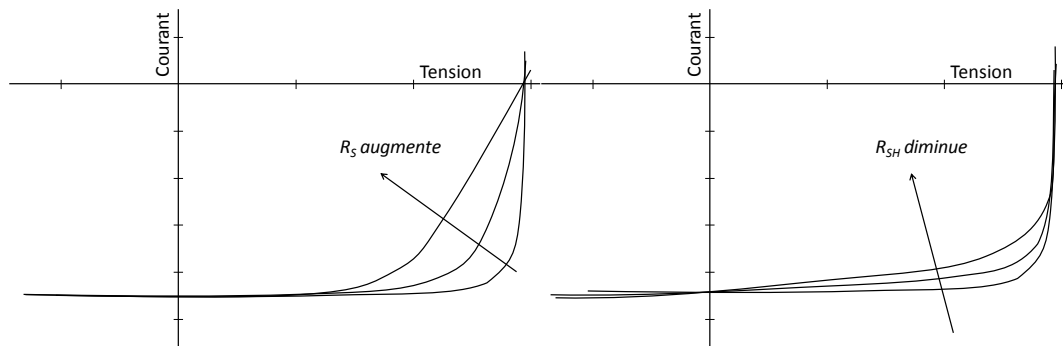


Figure I-15: Influence de la résistance série (à gauche) et de la résistance shunt (à droite) sur la caractéristique $I(V)$

Comme les courbes le montrent (Figure I-15), plus la pente de la courbe $I(V)$ à $V=V_{OC}$ est grande, plus la résistance série est petite et plus le facteur de forme est important entraînant une amélioration des performances générales du dispositif. Au contraire, plus la pente à $I=I_{SC}$ est grande, plus la résistance en parallèle est petite ainsi que le facteur de forme, ce qui entraîne une diminution des performances globales de la cellule.

II. Etat de l'art des couches actives à base d'hétérojonction en volume

II.1. Principe

Une cellule photovoltaïque organique est un dispositif comprenant une couche active organique (à base de polymères ou de petites molécules) d'une épaisseur de l'ordre de la centaine de nanomètres, insérée entre deux électrodes.

Les positions respectives des travaux de sortie des électrodes et les niveaux énergétiques HOMO et LUMO des matériaux organiques doivent permettre une collecte des charges maximale. Le large éventail de matériaux organiques envisageables est un atout important de ce domaine. Ces matériaux peuvent être modifiés chimiquement afin d'obtenir de meilleures propriétés physiques et/ou chimiques.

Dans les premiers travaux, ces matériaux étaient constitués soit par des petites molécules polycycliques comme le pentacène, l'anthracène, le rubrène, ou des oligothiophènes, soit par des polymères comme le polypyrrole, le polyacétylène, le poly(p-phénylène vinylène) (PPV) et le poly(3-hexylthiophène) (P3HT). Ces semi-conducteurs organiques sont à la fois intéressants d'un point de vue fondamental mais aussi par leur évolution croissante et impressionnante en terme de performances dans une large variété d'applications photoniques, comme pour les OLEDs (Organic Light Emitting Diodes), OFETs (Organic Field-Effect Transistors), OSCs (Organic Solar Cells), des cristaux liquides, les capteurs et bien plus.

Dans cette partie, les principaux résultats photovoltaïques sur les différents couples Donneur- Accepteur seront répertoriés et présentés d'une manière non exhaustive et classés suivant leur famille (petites molécules, polymères, dérivés de fullerènes et semi-conducteur inorganique).

II.2. Couples Donneur-Accepteur utilisés dans une cellule organique à hétérojonction

Les différents couples donneur/accepteur D/A peuvent être classés selon la nature chimique de chacun des 2 partenaires. Le Tableau I-1 résume les différentes familles. Chacun de ces constituants présente des avantages justifiant leur présence dans la couche active :

- Les polymères : molécules macromoléculaires connues pour être filmogènes et pour avoir de bonnes mobilités de porteurs de charges
- Les semi-conducteurs inorganiques : matériaux généralement plus stables que les polymères, à mobilité de charges élevée

- Petites molécules : aisément purifiables, elles peuvent également être déposées par évaporation ;
- Dérivés de fullerènes : jusqu'à maintenant, ce sont les molécules acceptrices de référence. Elles permettent notamment une forte mobilité des électrons.

Donneur	Accepteur	Références des revues
Polymère	Semi-conducteur inorganique	53, 54
Polymère	Petite molécule	55, 56, 57
Petite molécule	Petite molécule	58
Polymère	Dérivé de Fullerène	59, 60, 61, 62
Petite molécule	Dérivé de Fullerène	58
Polymère	Polymère	60, 63

Tableau I-1 : Couples donneur/accepteur dans les cellules photovoltaïques organiques

II.2.a. Couples Polymère/Semi-conducteur inorganique

Les semi-conducteurs inorganiques accepteurs (de type n) sont très utilisés dans le photovoltaïque à couches minces. Les plus connus sont le dioxyde de titane (TiO_2) et l'oxyde de Zinc (ZnO). Notre étude se limitera aux systèmes comportant une couche active constituée d'un mélange de particules inorganiques avec un polymère conjugué. En effet, nous écartons les dispositifs constitués d'une couche inorganique nanoporeuse préalablement déposée et calcinée dans laquelle est inséré un polymère conjugué. Ces travaux sont, entre autres, décrits par les équipes de J. Nelson⁶⁴ et de P. Yang⁶⁵.

Les cellules photovoltaïques hybrides à base d'un mélange de polymères conjugués et de nanoparticules cristallines colloïdales sont considérées comme une alternative intéressante pour atteindre de bons rendements photovoltaïque avec une mise en œuvre aisée^{66, 67, 68, 69}. Ces matériaux hybrides organique/inorganique sont susceptibles de combiner les propriétés de haute mobilité de porteurs de charges et de stabilité apportées par le semi-conducteur inorganique avec une mise en œuvre aisée et des substrats flexibles, légers et bas coût des matériaux organiques. Dans ces dispositifs photovoltaïques, les phases organique et inorganique forment l'hétérojonction donneur/accepteur pour une séparation de charges efficace liée à une bonne corrélation énergétique à l'interface hybride⁷⁰. En utilisant un semi-conducteur approprié, les nanoparticules colloïdales, peuvent apporter une absorption complémentaire au polymère bien plus favorable que ne le fait les dérivés de fullerènes dans les cellules tout organique. Cependant, en dépit de nombreuses recherches ces dernières années, les plus hauts rendements sont limités à 2-3%^{71, 72, 73}.

Un des verrous technologiques pour obtenir une bonne efficacité photovoltaïque est le contrôle de l'interface complexe entre les nanoparticules et le polymère organique : en effet, la surface des nanoparticules est constituée d'une haute densité de défauts qui réduit considérablement la photogénération des excitons et des porteurs de charges.

Parmi tous les systèmes hybrides étudiés, celui contenant le P3HT et les nanoparticules CdSe a reçu le plus d'attention^{66, 71, 72, 74}. Il a été également reporté que les nanobâtonnets CdSe possèdent des avantages supplémentaires par rapport aux nanosphères de type quantum dots, car ils procurent par leur morphologie une direction axiale du transport électronique à l'intérieur des nanocristaux permettant des rendements plus importants⁶⁷.

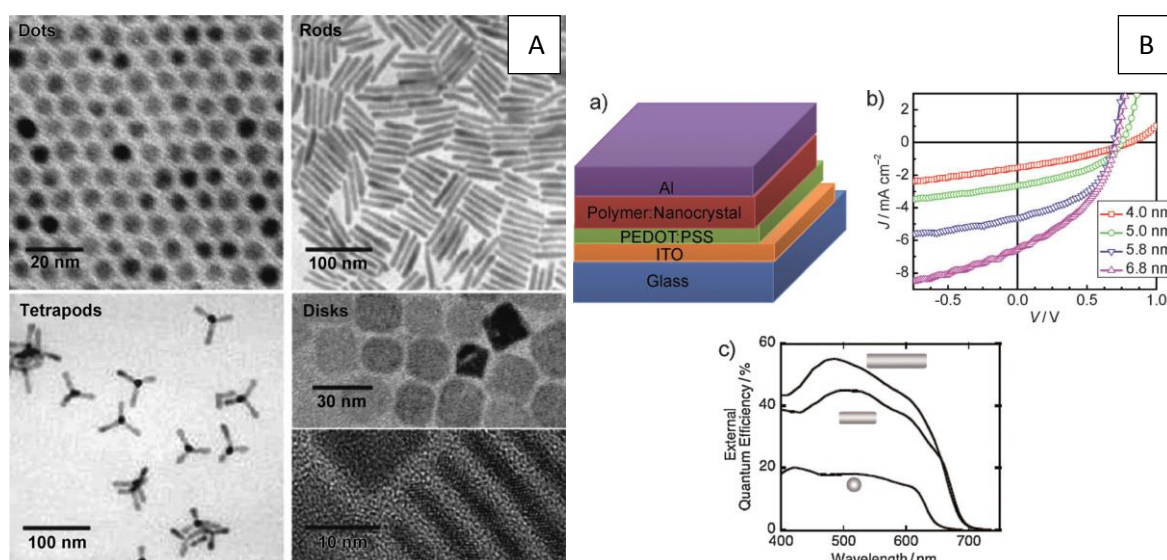


Figure I-16 : [A] Différents résultats de synthèses colloïdales de CdSe ; [B] a) Structure d'un dispositif photovoltaïque hybride à base de P3HT-CdSe; b) Caractéristiques $I(V)$ à base de nanoparticules CdSe de tailles différentes ; c) Efficacité quantique externe de dispositifs à base de bâtonnets de longueurs différentes^{66, 69}

II.2.b. Couples Polymère/Petite molécule

Les études sur les molécules organiques acceptrices non dérivées de fullerène sont relativement limitées⁵⁸. Toutes les molécules citées dans ce paragraphe sont illustrées sur la Figure I-17. A notre connaissance, le groupe de Camaioni *et al.*⁷⁵ fut le premier à utiliser un couple polymère/petites molécules avec P3HT et un oligothiophène-S-S-dioxyde (1:1, w/w) comme accepteur d'électrons (Figure I-17 a). Cependant, malgré une V_{OC} de 0,93 V, le rendement est seulement de 0,06%. L'explication réside certainement sur une hétérogénéité de la morphologie de la couche active. Sellinger *et al.* ont synthétisé et étudié des dérivés de 2-vinyl-4,5-dicyanoimidazole avec des valeurs énergétiques des LUMO variant de 2,84 eV à 3,5 eV^{76, 77, 78} (Figure I-17 d). L'un des

dérivés imidazole (Figure I-17) a été associé avec le P3HT ou un poly(2,7-carbazole) (PCz) donnant respectivement 0,45 % et 0,75% comme rendement .

De la même manière, Tian *et al.*⁷⁹ ont présenté un dérivé de carbazole mélangé avec le poly[2-méthoxy-5-(2-éthyl-hexyloxy)-1,4-phénylène-vinylène] (MEH-PPV) ou le P3HT comme donneurs (Figure I-17 h). Les dispositifs obtenus génèrent des valeurs de V_{OC} allant jusqu'à 1,14V mais des rendements faibles 0,13–0,2%. Ces faibles résultats sont expliqués par la faible valeur de mobilités électroniques du dérivé du carbazole ($1,15 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) comparés à celle des fullerènes (PCBM : $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

L'équipe de Janssen a testé des dérivés de diketopyrrolopyrrole comme accepteurs dans les cellules solaires à hétérojonction en volume avec le P3HT⁸⁰ (Figure I-17 b). Pour exemple, un rendement de 0,31% est obtenu avec une valeur de V_{OC} de 0,52V : ce faible rendement est expliqué par des valeurs de FF et J_{CC} très faibles liées très certainement à une morphologie du mélange très hétérogène. Chen *et al.*⁸¹ ont également mené des études sur des dérivés de diketopyrrolopyrrole combinés avec le P3HT dans le toluène qui montrent une V_{OC} de 0,81 V et $J_{SC} = 2,36 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ permettant un rendement de 1,0 %.

Plus récemment, Anthony⁸² reporte une nouvelle famille de pentacène possédant des unités acceptrices d'électrons aux extrémités de chaîne, notamment le trifluorométhyle (Figure I-17 i). Combiné avec le P3HT et en utilisant un mélange toluène/dichlorobenzène (10:3 en volume), le rendement obtenu est de 1,3% ($V_{OC}=0,80 \text{ V}$, $J_{SC}= 3,17 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, FF =0,50). Les auteurs concluent que l'empilement cristallin des motifs de pentacène est l'un des paramètres importants pour de meilleurs rendements.

Wudl *et al.*⁸³ ont reporté les potentialités d'un dérivé de 9,9'-bifluorenylidene disposant d'un système aromatique à 14 électrons π . Le dispositif génère une V_{OC} de 1,1 V, un J_{SC} proche de 4 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ et un très faible FF d'environ 0,17 (Figure I-17 c).

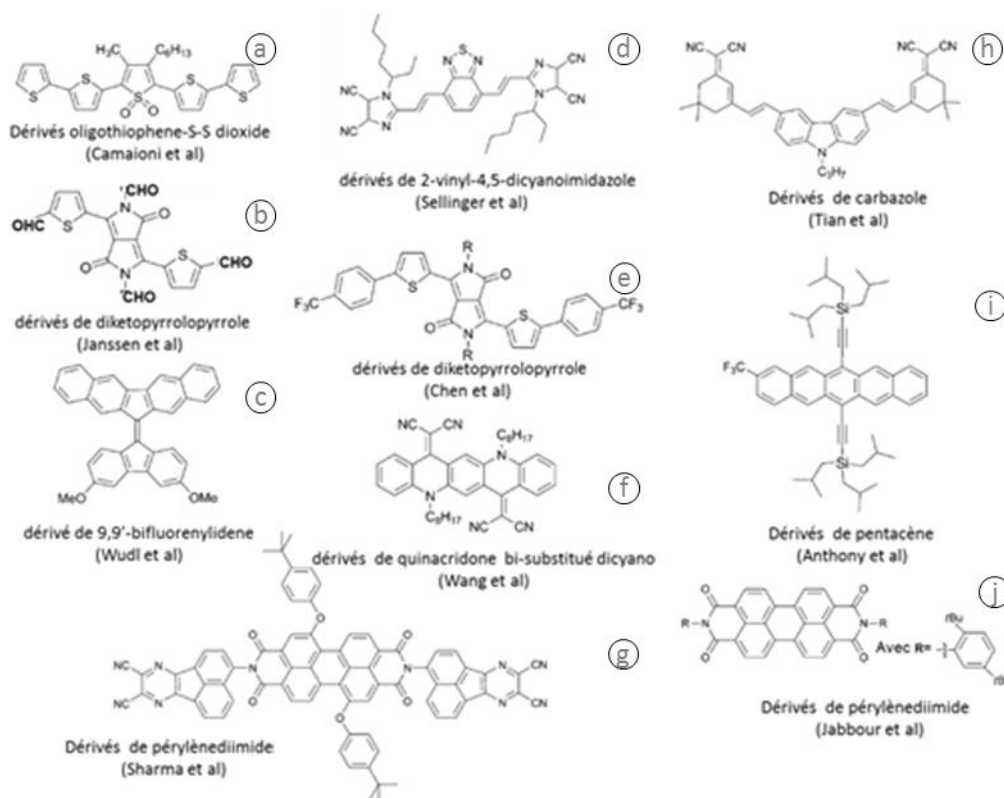


Figure I-17 : Exemples de famille de structures de petites molécules acceptrices associables à des polymères donneurs pour l'application photovoltaïque

Wang et ses collègues ont utilisé un dérivé de quinacridone bi-substitué dicyano⁸⁴ (DCN-8CQA) comme accepteur avec le P3HT (Figure I-17 f). Cette molécule présente l'intérêt d'avoir une grande absorption dans la région comprise entre 550 à 700 nm. Les résultats sur une cellule de type ITO/PEDOT:PSS/P3HT:DCN-8CQA/LiF/Al présente un rendement de 1,57% ($J_{sc}=5,7 \text{ mA.cm}^{-2}$, $V_{oc}=0,48 \text{ V}$, and $FF=0,57$).

Les dérivés de pérylènediimide, également utilisés comme accepteurs, ont été associés avec des complexes de phthalocyanine de palladium par l'équipe de Jabbour⁸⁵ (Figure I-17 j). Le caractère panchromatique de ces donneurs (absorbance de 400 à 800 nm) permet des rendements atteignant 1,1%. Les auteurs ont comparé ces résultats aux accepteurs à base de fullerène ($\eta=2\%$). Ils expliquent la différence par une plus grande recombinaison interfaciale et/ou un faible empilement intermoléculaire pour ces molécules. Plus récemment de nouveaux et autres dérivés pérylènediimide ont été synthétisés et testés par Sharma *et al.*⁸⁶ avec des rendements atteignant 1,87 %, voire 2,46 % avec ajout d'une couche de ZnO au-dessus de la couche active, et 3,17 % après traitement thermique à 100°C (Figure I-17 g).

II.2.c. Couples petite molécule/petite molécule

Dans ce paragraphe, l'étude sera axée sur les petites molécules déposées exclusivement par co-évaporation. En effet, l'avantage de cette approche est d'utiliser des molécules de faibles masses moléculaires^{87, 88} ou des oligomères^{89, 90, 91} facilement purifiables. Cette purification s'obtient par recristallisation et chromatographie par perméation de gel à partir de solutions de matériaux solubles, ou par sublimation sous vide à partir de poudre si le matériau peut être thermiquement évaporé. La dernière voie permet de déposer des matériaux à des niveaux de pureté très élevée⁹² et est généralement la plus utilisée dans les dispositifs optoélectroniques organiques⁹³.

Parmi ces molécules, nous pouvons citer les phthalocyanines (Pc) et les complexes métalliques associés en raison de leur forte absorption et de leur gap (différence énergétique entre le niveau HOMO et LUMO d'un matériau) approprié au photovoltaïque. Cependant ces composés manifestent des courants de court-circuit relativement faibles limitant les performances de ces cellules. Peumans et Forrest, ont présenté en 2001 un rendement de 3,6% sous illumination AM1.5 de 150 mW.cm⁻² avec la phthalocyanine de cuivre combinée au C₆₀ déposé par co-évaporation⁹⁴.

A la place d'une Pc, l'équipe de Bäuerle a utilisé un oligothiophène α,α' -bis(2,2-dicyanovinyl)-quinquethiophène (Figure I-18) avec des résultats également prometteurs (3,4 % sous AM1.5 de 118 mW. cm⁻²)^{89, 95}.

Wagner *et al.*⁹⁶ ont également obtenu de bons résultats (4,1%) avec un dérivé de diindénopérylène comme donneur (Figure I-18), et C₆₀ comme accepteur. Le mélange a été co-évaporé à 100°C pour atteindre une épaisseur totale de 50 nm. De plus, les auteurs ont montré une augmentation de la taille des domaines cristallins liés à la température d'évaporation permettant la formation de réseaux séparés bicontinu de l'accepteur et du donneur dans le mélange.

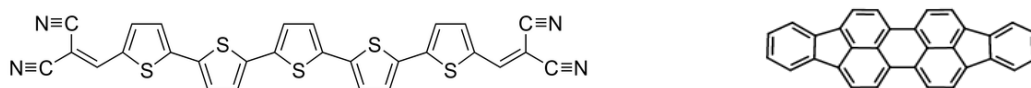


Figure I-18: Structures chimiques des composés α,α' -bis(2,2-dicyanovinyl)-quinquethiophène (à gauche) et diindénopérylène (à droite)

II.2.d. Couples polymère/dérivé du fullerène

Les cellules solaires à hétérojonction en volume de type donneur/accepteur (BHJ: *Bulk Heterojunction*) élaborées à partir d'un mélange de P3HT régiorégulier et de dérivés de fullerène solubles comme le PC₆₁BM et le PC₇₁BM, constituent une référence en terme de structure dans l'application photovoltaïque organique^{61, 97}, avec des rendements photovoltaïques allant de 1%⁹⁸ à sa découverte jusqu'à 5%⁴² de nos jours.

La Figure I-19 ci-dessous présente quelques copolymères à structure donneur/accepteur (D/A) à rendements élevés. Un des intérêts majeurs d'utiliser des polymères conjugués à la place de semi-conducteurs organiques est la facilité d'ajuster leurs propriétés physicochimiques en modifiant leurs structures par ajout de substituants fonctionnels. Par exemple, la solubilité de ces molécules peut augmenter en fixant des groupements alcoxy ou alkyle sur la chaîne principale. Les niveaux d'énergie (HOMO et LUMO) peuvent varier en ajoutant des groupements fonctionnels donneurs ou accepteurs.

L'ajout d'un atome de fluor, fortement électronégatif sur l'unité thiéno[3,4-b]-thiophène, au copolymère de benzodithiophène et de thiéno[3,4-b]-thiophène permet d'abaisser la HOMO et la LUMO^{Erreur ! Signet non défini.} du polymère et faciliter l'injection des charges avec l'électrode (Figure I-19 b). De la même manière, ils ont synthétisé un copolymère D/A à base de dithiénosilole comme donneur et thiazolothiazole comme accepteur (Figure I-19 c). La structure planaire du thiazolothiazole permet une mobilité de trous élevée du polymère ($3,56 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et en conséquence un rendement élevé (5,6%). Chu *et al.*⁹⁹ ont quant à eux, synthétisé un copolymère D/A à base de dithiénosilole comme donneur et thiéno[3,4-b]-thiophène comme accepteur (Figure I-19 a). Une large absorption autour de 750 nm explique en grande partie le rendement photovoltaïque élevé obtenu (7,3%). Les copolymères D/A à base de benzodithiophène¹⁰⁰ sont également des matériaux très étudiés : leur structure planaire, leur mobilité de charge élevée et leur bonne adéquation énergétique pour les transferts de charges en font de bons candidats (Figure I-19 d).

Nous pouvons parler également du copolymère D/A à base de 4,7-Bis(2-thiényl)-2,1,3-benzothiadiazole et d'indacénodithiophène¹⁰¹ (Figure I-19 e). Celui-ci, par la présence de 4 groupements alkyles, est très soluble, favorisant une morphologie adaptée avec l'accepteur. Il possède également un très faible gap (1,68 eV) et délivre un photocourant de 13,27 mA avec le PC₇₁BM comme accepteur (rendement : 6,17 %).

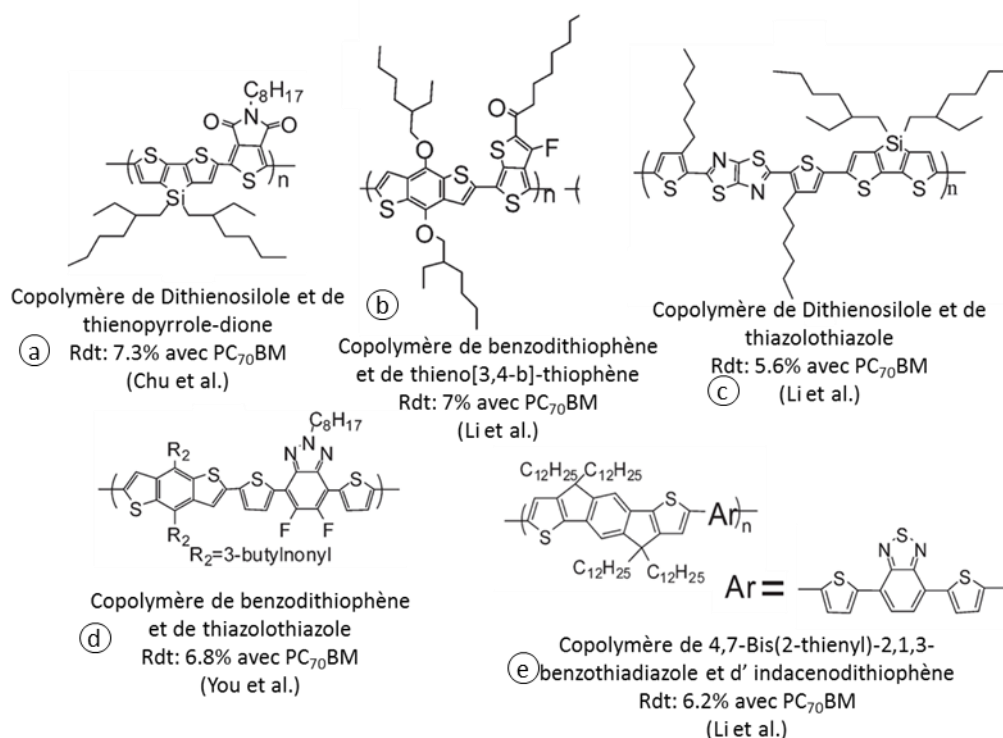


Figure I-19: Exemples de familles de copolymères donneurs pour l'application photovoltaïque

II.2.e. Couples petite molécule/dérivé de fullerène

Cette approche est beaucoup plus récente: l'avantage principal des "petites molécules ou oligomères" réside surtout sur le fait de travailler avec des structures bien définies et purifiées. A la différence des polymères, la possibilité d'obtenir des matériaux reproductibles à partir de réactions chimiques bien contrôlées est un atout important. Dans la plupart des cas, la présence de chaînes alkyles permettant une meilleure solubilisation est nécessaire pour la purification et le dépôt en couches minces.

Sur la Figure I-20 sont représentées les principales molécules donneuses apportant des rendements supérieurs à 3 %.

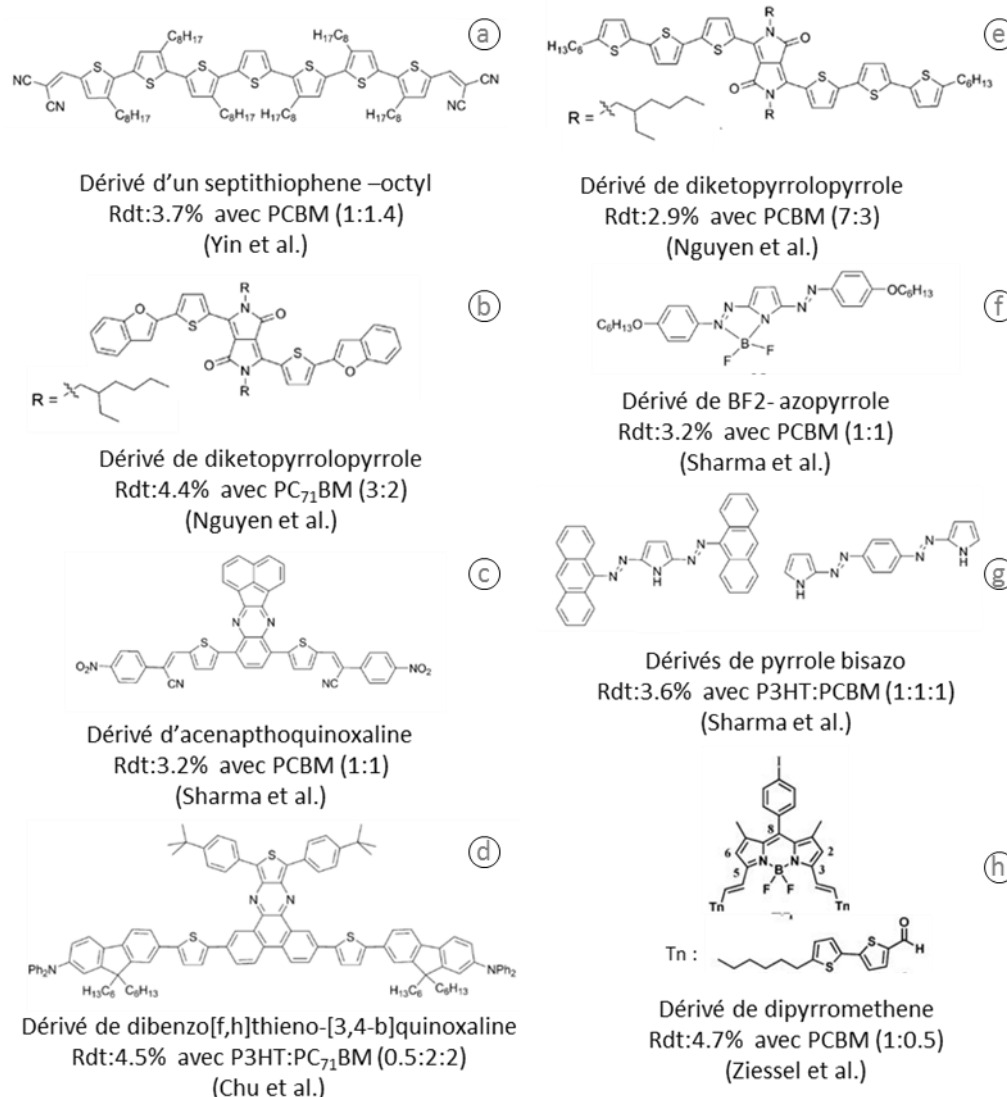


Figure I-20 : Exemples de famille de structures de petites molécules donneuses associables avec dérivés de PCBM pour l'application photovoltaïque

Dans ce paragraphe, seule la préparation de cellules solaires à hétérojonction en volume à partir d'un dépôt en solution sera abordée. Yin *et al.*¹⁰² ont obtenu de très bons résultats avec un mélange de PCBM et de dérivés de type A-D-A à base de dicyanovinylène aux extrémités et un septithiophène au cœur de la molécule (Figure I-20 a). Le dépôt en couche mince amène une large absorption dans le domaine visible et un rendement égal à 3,7% optimisé en variant la stœchiométrie A:D. Les dérivés de diketopyrrolopyrrole sont très utilisés en tant que colorants organiques¹⁰³ (Figure I-20 e). Cependant, leur structures conjuguées planaires ainsi que la présence supplémentaire de groupes amide accepteurs d'électrons peut en faire d'excellentes molécules à faible gap^{104, 105} (Figure I-20 b). La présence de chaînes éthyle-hexyle permet à la fois d'obtenir une mobilité de trous élevée ($1.10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et un FF élevé, indicatif d'une bonne interface et morphologie de la couche active.

A l'inverse, Chu *et al.*¹⁰⁶ ont synthétisé un composé de type D-A-D contenant un dibenzo[f,h]thiéno[3,4-b]quinoxaline au cœur de la molécule et des groupements diphenylaminofluorène aux extrémités (Figure I-20 d). Combiné avec le PC₇₁BM, le rendement photovoltaïque obtenu est de 1,7%. Par contre, s'il est associé au P3HT, le rendement augmente jusqu'à 4,5 %. En fait, la HOMO et LUMO de cette molécule offre la possibilité d'une structure énergétique en cascade de telle manière à agir en tant qu'accepteur d'électrons par rapport au P3HT et donneur d'électrons par rapport au PC₇₁BM.

La molécule comprenant un cœur d'acénaphthoquinoxaline¹⁰⁷ montre une absorption importante avec un maximum à 642 nm sur film mince (Figure I-20 c). Après recuit thermique, un rendement de 3,2 % est atteint. Sharma *et al.*¹⁰⁸ ont également préparé deux molécules à base de bis azopyrrole qui associées ensemble permettent d'atteindre 3,6 % (Figure I-20 g). La forte mobilité de trous apportée par l'une, et la bonne adéquation énergétique de l'autre permettant un bon transfert de charges expliquent en grande partie ce résultat. Nous pouvons citer également le complexe BF₂ azopyrrole¹⁰⁹ présentant une large bande d'absorption et un faible gap et qui, associé au PC₇₁BM atteint un rendement de 4,5%. Enfin tout récemment, l'équipe de Ziessel¹¹⁰ a synthétisé une molécule plane, dérivée de dipyrrométhène absorbant principalement autour de 720 nm et de mobilité de trous égale à $1.10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ permettant d'atteindre, combinée avec le PCBM le rendement record de 4,7 % (Figure I-20 h).

II.2.f. Couple polymère/polymère

Le développement des cellules avec hétérojonction en volume à base de couple polymère/fullerène a inspiré des systèmes similaires mais avec des couples polymère/polymère. Cependant, les cellules possédant ce type de couche active atteignent des rendements plus faibles et font ainsi l'objet de moins d'attention. Pourtant, ils conservent le même potentiel à être mis en œuvre de façon peu onéreuse et sur de larges surfaces. Les hétérojonctions en volumes de deux polymères conjugués possèdent plusieurs avantages. Les deux composés peuvent montrer un grand coefficient d'absorption optique et peuvent couvrir de façon complémentaire le spectre solaire. De plus, il est relativement aisé de « moduler » chimiquement chaque composé individuellement, pour optimiser les propriétés optiques, le transfert de charges ou encore la collecte de charges. D'un autre côté, les mélanges de polymères sont sujets à la séparation de phase. Ces domaines ségrégués sont de l'ordre de plusieurs microns et par conséquent, trop larges par rapport à la longueur de

diffusion des excitons au sein de la couche. Le plus grand challenge reste à identifier un polymère de type n adapté avec des propriétés d'accepteur et une bonne stabilité dans le temps.

Dès 1995, des travaux menés par Heeger *et al.* sur le MEH-PPV et le CN-PPV (Figure I-21) mènent à des rendements encourageants de 0,9%^{111, 112}.

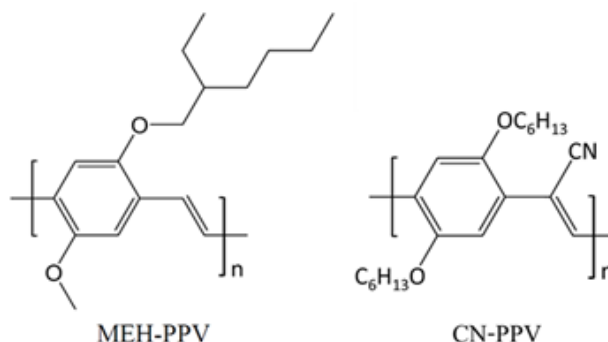


Figure I-21: Structures chimiques du MEH-PPV et CN-PPV

Le même système après optimisation permet, grâce à un traitement thermique post-production, d'atteindre un rendement de conversion de 1,7%¹¹³, ce qui est un record pour un mélange polymère/polymère. Plus récemment, Liao *et al.* ont étudié un mélange de polyéthylène possédant des chaînes pendantes à base de polythiophène, et de poly(pérylène diimide-alt-dithiényothiophène)¹¹⁴. Ils obtiennent un rendement de 0,99% avec un mélange 2:1 donneur/accepteur et de 1,17% après ajout de 10% en masse de solvant chloronaphtalène.

II.3. Les mélanges ternaires et additifs

La morphologie de la couche active est un des paramètres importants et critiques dans l'optimisation de la performance de ces cellules. Celle-ci doit permettre une plus grande interface entre les deux matériaux : le donneur et l'accepteur d'électrons sont mélangés. Si l'échelle de longueur des nanodomains formés lors du mélange est similaire à la longueur de diffusion des excitons, c'est-à-dire de l'ordre de la dizaine de nanomètre, la plupart des excitons générés dans les deux matériaux peuvent accéder à l'interface et se dissocier efficacement. La faible échelle de morphologie (10 nm) minimise la recombinaison excitonique et une grande interface favorise une dissociation efficace des excitons. Les porteurs dissociés, électrons et trous sont transportés vers la cathode et l'anode respectivement, générant un photocourant.

En complément de cette recherche de la performance pure, l'importance de la stabilité et durabilité de ces cellules sous illumination est également un point critique si l'on veut envisager des applications industrielles. De ce fait, l'incorporation d'additifs est devenue nécessaire pour optimiser les propriétés optoélectroniques et/ou stabiliser la morphologie empêchant les dégradations observées sous illumination¹¹⁵ ou par voie thermique.

Dans le paragraphe suivant, seules les petites molécules, monomères ou polymères comme additifs pour les cellules solaires à hétérojonction en volume seront répertoriés. L'objectif étant que par l'insertion de ces additifs, les étapes clés comme l'absorption des photons, la séparation et le transport des charges soient optimisés. Le Tableau I-2 résume les différents résultats photovoltaïques et caractéristiques des additifs discutés par la suite.

Donneur (D)	Accepteur (A)	Additifs (Ad)	Ratio D:A:Ad (w/w)	PCE		Température de recuit	Stabilité Efficacité (temps, température)	Réf
				Sans additifs	Avec additifs			
Compatibilisant								
P3HT	PDI	DiblocCopo1	1:4:1,25	0,37	0,55	Pas de recuit	Non testé	116
P3HT	PCBM	P3HT-C ₆₀	1:1/0,025	3,88	3,76	150°C (15mn)	2,8 (200h, 100°C)	117
PCPDTBT	PC ₇₁ BM	HS-C ₈ H ₁₆ -SH	1:3,6:2,5%(vol)	3,35	4,50	Pas de recuit	Non testé	118
PCPDTBT	PC ₇₁ BM	Br-C ₈ H ₁₆ -Br	1:3,6:2,5%(vol)	3,35	4,66	Pas de recuit	Non testé	118
PCPDTBT	PC ₇₁ BM	I-C ₈ H ₁₆ -I	1:3,6:2,5%(vol)	3,35	5,12	Pas de recuit	Non testé	118
P3HT	PCBM	DCF	1:1:0,5	2,8	3,7	150°C (45 mn)	Non testé	119
P3HT	PCBM	DiblocCopo2	1:1:0,17	2,7	2,7	140°C (1 h)	2,6 (10h, 140°C)	120
P3HT	ICBA	DIO	1:1:0,03	4,12	6,00	150°C (10mn)	Non testé	121
P3HT	ICBA	OT	1:1:0,03	4,12	6,34	150°C (10mn)	Non testé	121
P3HT	ICBA	NMP	1:1:0,03	4,12	7,21	150°C (10mn)	Non testé	121
P3HT	ICBA	CN	1:1:0,03	4,12	7,40	150°C (10mn)	Non testé	121
P3HT	PCBM	PTPA-P3HT-PTPA	1:1:0,015	3,9	4,4	140°C (20 mn)	Efficacité +20% à 140°C (10h)	122
P3HT	PCBM	PCBTTE	1:0,8:0,05	3,85	4,37	150°C (10mn)	Diminution de14% après 10h (150°C)	123
P3HT	PCBM	P6	1: 1:0,25	2,95	3,77	150°C (45mn)	Non testé	124
Colorant								
P3HT	PCBM	SiPc, SiNc	1:1:0,048:0,01	3,5	4,3	140°C (10mn)	Non testé	125
MEH-PPV	PCBM	Cu(CN)4P	0,1:0,8:0,1		+100mV(V _{oc})	Pas de recuit	Non testé	126
P3HT	PC ₇₀ BM	DPP-CN	1:1:0,08	3,23	4,37	120°C	Non testé	127
A et D								
P3HT-co-EHT	PCBM	P3HTT-DPP	0,3:1:0,7	3,16	5,37	Recuit par vapeur de solvant	Non testé	128
P3HT	PCBM	F8BT	0,6:1:1,4	1,38	1,94	130°C (10mn)	Non testé	129
Copolymère P	PCBM	BTD-TNP	1:1:1	0,75	2,6	100°C (10mn)	Non testé	130
P3HT	PCBM	R-P3HT	1:1:0,25		+100mV(V _{oc})		Plus prononcée (+75%)	131
P3HT	PCBM	ICBA	1:0,1:0,9	3,57	3,91	150°C (20 mn)	Non testé	132
P3HT	PCBM	FLC8	1:0,8:0,05	2,26	2,93	150°C (20 mn)	Non testé	133
P3HT	PCBM	PCPDTBT	1:1:0,10	6 mA/cm ² (J _{sc})	7,5 mA/cm ² (J _{sc})	120°C (10 mn)	Non testé	134
Réticulant								
P3HT	PCBG	TPFPB	PCBG	1,67	0,9	120°C (2 mn)	0,1 (35mn, 120°C)	135
P3HT	PCBM	P3HT-azoture	PCBM	3,28	3,45	140°C (10mn)	3,34 (150°C, 24 h)	136

Tableau I-2 : Liste des caractéristiques des cellules photovoltaïques avec additifs

II.3.a. Molécule acceptrice ou donneuse comme additif

Concernant l'absorption dans les cellules solaires de références (P3HT:PCBM) à hétérojonction en volume, des améliorations sont envisageables car le P3HT n'absorbe qu'environ un quart de la quantité de photons de la lumière solaire¹³⁷. Une première alternative a été de développer des polymères à faible gap^{Erreur ! Signet non défini., 138} à la place du P3HT (voir II.2.d de ce chapitre), pour absorber avec le PCBM, une plus large gamme du spectre solaire^{87, 91}. Néanmoins, des mélanges ternaires associant 2 matériaux donneurs et un accepteur peuvent également être une solution. En effet, le groupe de Tai¹³³, en synthétisant et insérant un polymère ambipolaire de type fluorène (FLC8) comme second matériau donneur, a augmenté le rendement photovoltaïque de 30%. L'explication réside à la fois dans la structure de type cascade obtenu au niveau du transfert énergétique des charges et au caractère ambipolaire du FLC8 permettant une meilleure séparation et un rapide transfert des charges (Figure I-22).

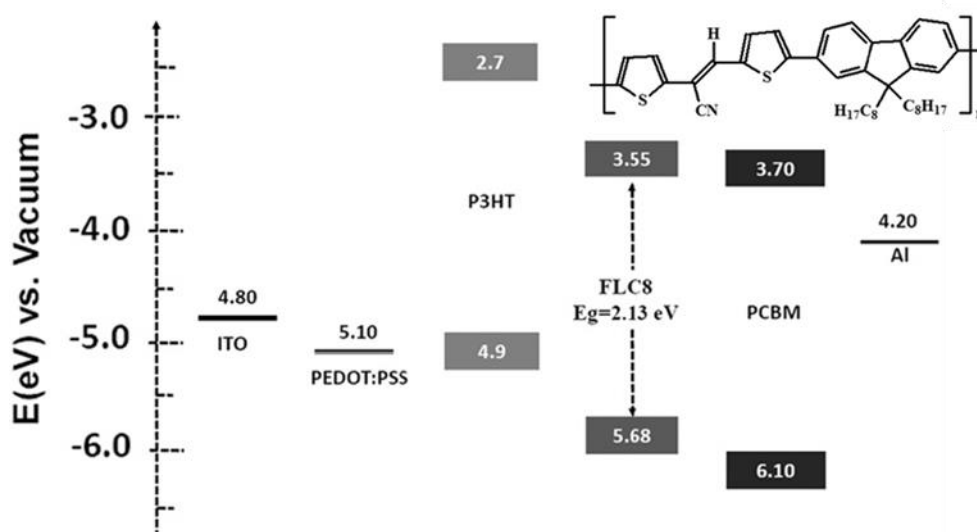


Figure I-22 : Structure chimique du FLC8 et diagramme des niveaux d'énergie de la structure cascade de P3HT/FLC8/PCBM.

De même, l'équipe de Greenham¹³⁹ a récemment réalisé un mélange ternaire contenant le copolymère poly(9,9-dioctylfluorene)-2,7-diyl-co-[4,7-bis(3-hexylthiophen-5-yl)2,1,3-benzothiadiazole]-2',2''-diyl (F8TBT) qui lui aussi est ambipolaire. Cependant, dans leur étude, la présence de F8TBT réduit fortement l'injection de charge provenant du P3HT. L'interface P3HT:F8TBT n'est pas assez efficace pour la séparation de l'exciton et mène en conséquence à un grand taux de recombinaison au sein du P3HT, et donc à de faibles performances photovoltaïques.

Des résultats similaires à l'ajout de FLC8, dans des mélanges conventionnels P3HT:PCBM, ont été obtenus avec des polymères à faible gap comme le poly[N-9"-hepta-decanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)] (PCPDTBT)¹³⁴ ou avec le P3HT à structure régio-aléatoire¹³¹. En présence d'un mélange associant deux dérivés de fullerène (l'un à faible gap et l'autre à gap élevé) comme matériaux accepteurs et le P3HT comme donneur, une augmentation linéaire à la fois de la V_{oc} et de J_{sc} sont observés¹³², conséquence d'une absorption complémentaire des constituants. L'additif peut aussi être une petite molécule donneuse comme c'est le cas du BTD-TNP¹³⁰ (Figure I-23) qui par sa présence améliore le photocourant dans le mélange P:PCBM où P est un copolymère donneur à base de vinylène. Cette petite molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et fournit aussi un chemin pour l'exciton généré dans le copolymère vers l'interface P:PCBM pour une séparation de charge efficace.

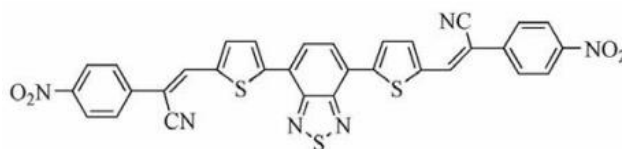


Figure I-23: Structure chimique du BTD-TNP

D'autres résultats ont été obtenus dans des mélanges ternaires avec un donneur et deux accepteurs : un remplacement progressif du PCBM par l'adduit indène- C_{60} dans le mélange P3HT:PCBM¹³² induit une évolution linéaire de la V_{oc} . Avec le polymère accepteur poly(9,9-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole) (F8BT), le photocourant est plus élevé¹³⁶ et s'explique par une meilleure absorption des photons dans le mélange ternaire lié à la présence du F8BT.

II.3.b. Colorant comme additif

Une autre manière d'augmenter l'efficacité d'absorption dans les cellules solaires tout organique est la sensibilisation du mélange par un colorant^{125, 126, 127}. Celui-ci est directement ajouté dans le mélange comme troisième composant dans le but d'absorber les photons à de plus grandes longueurs d'onde que les donneurs et accepteurs initiaux ne peuvent absorber. Cette méthode est simple et offre beaucoup de possibilités. C'est pourquoi de nombreux colorants ont été utilisés. Toutefois l'aggrégation du colorant organique empêche une bonne absorption dans le mélange ternaire. Reimers *et al.*¹²⁶ ont remplacé en quantité la moitié du polymère dans le mélange MEH-PPV/PCBM par de la porphyrine permettant une légère augmentation du courant de court-circuit

grâce à l'absorption complémentaire liée au colorant. De plus, ce système révèle que davantage de courant est généré par l'absorption des fullerènes C_{60} que par le polymère. Avec un dérivé du pyrrole DPP-CN incorporé dans le mélange P3HT:PC₇₀BM, Mikroyannidis *et al.*¹²⁷ ont constaté une augmentation du rendement s'expliquant principalement par l'absorption de la lumière dans la gamme de 600 à 750 nm liée à la présence du DPP-CN.

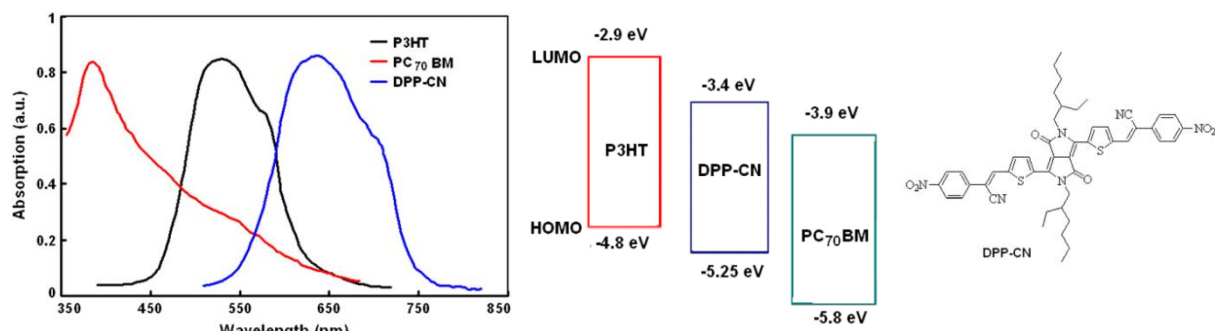


Figure I-24: Spectre d'absorption optique, diagramme d'énergie du P3HT:PC₇₀BM et du DPP-CN, et structure chimique du DPP-CN

Une voie alternative pour élargir le domaine d'absorption dans le visible est l'utilisation de plusieurs colorants. Cependant, les interactions entre les différentes molécules (aggrégation, quenching...) dégradent souvent les performances des cellules. Différentes approches ont toutefois été explorées comme les structures bicouches avec deux différents colorants^{140, 141} ou en sélectionnant une molécule co-absorbante adaptée^{142, 143} pour inhiber l'aggrégation du colorant. Sur une cellule solaire sensibilisée¹⁴⁴ composée d'un mélange quaternaire avec le SiNc et le SiPc comme colorants complémentaires en absorption dans le proche infra-rouge, un rendement photovoltaïque de 4,3% a été obtenu¹²⁵ (Figure I-25).

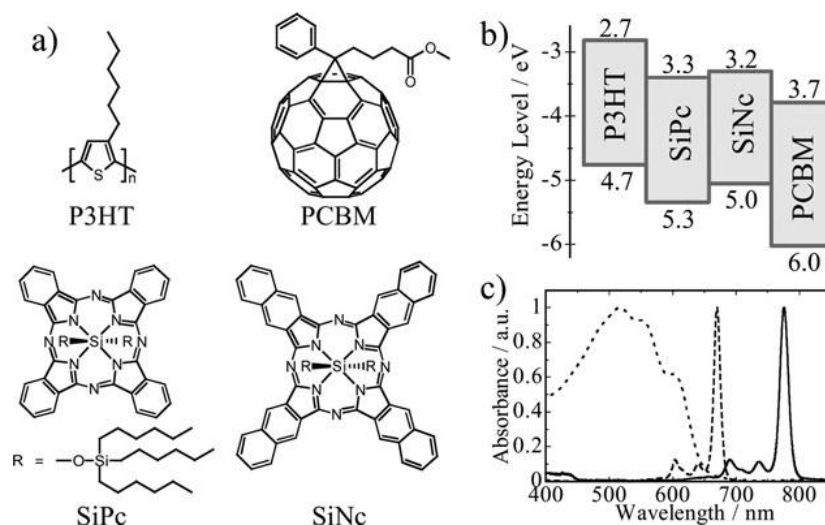


Figure I-25 : Structures chimiques (a) et diagrammes d'énergie (b) du P3HT, PCBM, SiPc, and SiNc et spectres d'absorption (c) du film P3HT/PCBM film (...), SiPc (---), et SiNc (—) en solution

II.3.c. Agent compatibilisant comme additif

Des agents compatibilisants en tant qu'additifs sont également utilisés dans le but de contrôler la morphologie à l'échelle du nanomètre, et ainsi améliorer la stabilité thermique à long terme des cellules solaires à hétérojonction en volume à base de polymère conjugué et de PCBM. En effet, la dégradation de la couche active des cellules organiques se caractérise notamment par la ségrégation de phase avec une diffusion du PCBM entraînant sa cristallisation.

L'addition en petite quantité de copolymères diblocs^{117, 120, 145} avec deux différents blocs de polymères conjugués et de fullerène peut à la fois abaisser la tension interfaciale entre le P3HT et le PCBM et supprimer la coalescence en se positionnant préférentiellement à l'interface. De ce fait, l'augmentation de la taille des domaines est maîtrisée et la stabilité thermique à long terme est augmentée. Durant différents traitements thermiques successifs, Sivula *et al.*¹²⁰ ont observé un ralentissement de la ségrégation de phase dans la couche active sans perte de performances des cellules. Avec un copolymère tribloc de type coil-rod-coil (1,5% w/w) comme surfactant, Tsai *et al.*¹²² ont mis en évidence une nanostructure en forme de sphère avec des domaines de taille plus petits augmentant la surface interfaciale favorisant la séparation de charges et une valeur de rendement stable.

D'autres additifs comme les dihalogénures d'alkyles¹¹⁸ ou alcanedithiols¹⁴⁶ agissant comme co-solvants ont également été employés. Dans chaque cas, une petite quantité d'additifs suffit pour augmenter le courant de court-circuit, conséquence des effets morphologiques favorables apportés. En présence d'alcanedithiols le rendement photovoltaïque a augmenté de 3,35% à près de 5%. Les principales caractéristiques de ces additifs sont à la fois une (i) solubilité commune avec les dérivés de fullerène et (ii) une température d'ébullition plus élevée que celle du solvant majoritaire (typiquement le chlorobenzène ou le dichlorobenzène) permettant une meilleure organisation du film avec une plus large surface de connexion entre les nanodomains. Avec le 1,8-diiodooctane(DIO), l'octanedithiol, la N-méthyl pyrrolidone (NMP) ou le 1-chloronaphthalene (CN) comme additifs, le film obtenu, à base de P3HT:PCBM, présente une structure plus uniforme avec un alignement ordonné des chaînes de polymères¹⁴⁷ et une séparation de phases plus fine que celle obtenue sans additif (Figure I-26).

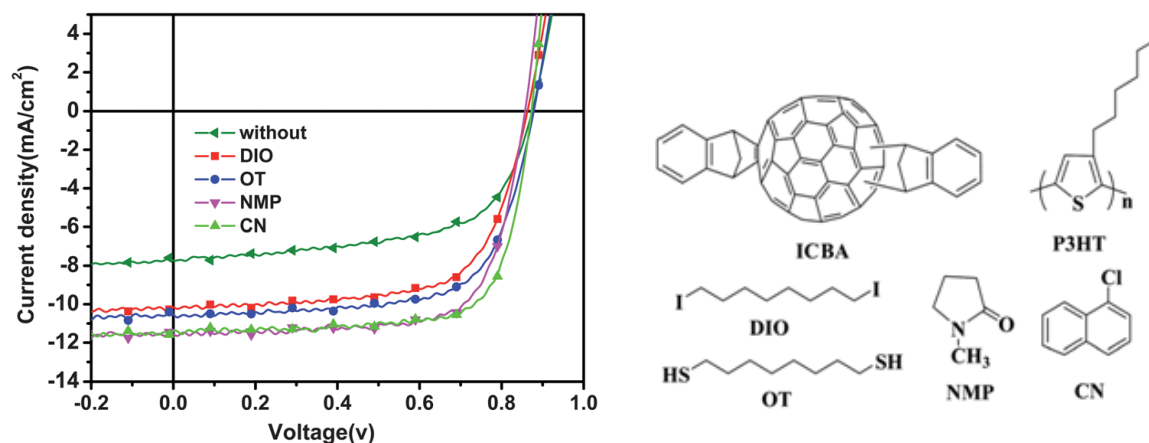


Figure I-26: Performance des dispositifs photovoltaïques avec ou sans additif

Cependant, l'addition de DIO dans la couche active peut abaisser la V_{oc} des dispositifs. Ce résultat s'explique notamment par une diminution des énergies des niveaux de transfert de charge¹⁴⁸. Néanmoins, les surfactants d'architectures binaires (unités oligothiophènes et C_{60}) comme le [6,6]-phenyl- C_{61} -butyric acid 2-(2'-thienyl)ethyl ester (PCBTTE) démontre de réelles potentialités en tant qu'agent interfacial pour disperser et fixer les domaines de P3HT et PCBM (Figure I-27). Les rendements photovoltaïques sont améliorés, conséquence d'un ordre accru des chaînes P3HT et restent stables thermiquement en présence de cet additif¹⁴⁹.

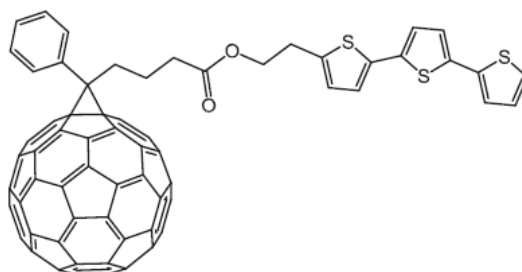


Figure I-27 : Structure chimique du [6,6]-phenyl- C_{61} -butyric acid 2-(2'-thienyl)ethyl ester (PCBTTE)

Les additifs copolymères diblocs amphiphiles réduisent l'énergie interfaciale entre des composants non miscibles dans la couche active^{124, 150, 151}. Une petite quantité (0,25%) d'agent compatibilisant peut à la fois suffire pour réduire l'énergie interfaciale et limiter la coalescence et optimiser la taille des domaines du donneur et accepteur.

II.3.d. Polymère isolant comme additif

Une autre approche est d'ajouter en quantité importante (>10%) un polymère inerte dans la couche active. Cette option peut offrir un double intérêt : une augmentation de la stabilité

mécanique, thermique et photochimique et une facilité de mise en œuvre industrielle. Néanmoins les composants actifs dilués avec un polymère isolant sont susceptibles de réduire l'efficacité d'absorption du mélange. Mais la perte d'absorbance peut être potentiellement compensée par une augmentation de l'épaisseur du mélange ternaire. De plus, les épaisseurs standards de la couche active dans les OPV pour des mélanges polymère:PCBM sont de l'ordre de 100 à 150 nm. Or les techniques usuelles de dépôt en industrie (par enduction ou par sérigraphie) exigent des épaisseurs minimum de quelques centaines de nanomètres. Toute la difficulté étant de maintenir une structure permettant la percolation et la collecte des charges aux électrodes. Tout dernièrement, Ferenczi *et al.*¹⁵² ont mélangé jusqu'à 40% en masse de polyéthylène haute densité avec le couple P3HT:PCBM sans réellement diminuer les performances photovoltaïque du dispositif. De plus, on peut noter également l'effet positif du caractère cristallin du polymère isolant qui repousse les semi-conducteurs organiques créant une nanostructuration favorisant le transport de charge (Figure I-28).

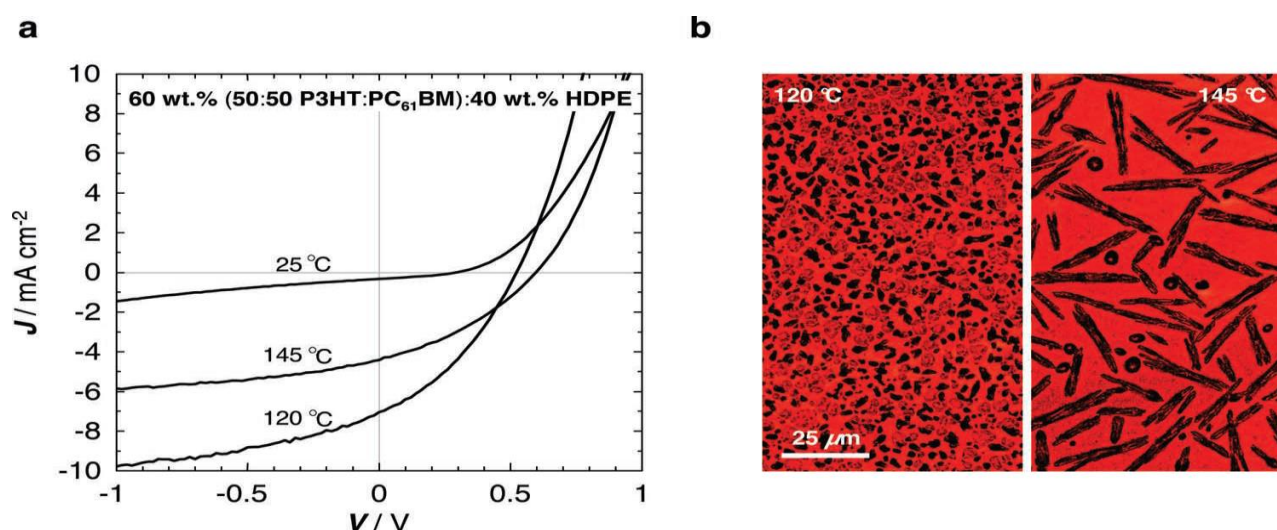


Figure I-28 : a) Caractéristiques $J(V)$ de dispositifs élaborés à partir d'une couche active constituée de 60% en masse de semi-conducteurs organiques (P3HT:PCBM en ratio 1:1) et 40 % en masse de polyéthylène haute densité (épaisseur de la couche active ≈ 300 nm), après dépôt à 25 °C et après traitement thermique de 20 mn à 120°C et 145°C. b) Cliché de microscopie optique du mélange ternaire contenant 40 % en masse de Polyéthylène haute densité après traitement thermique de 20 mn à 120°C et 145°C.

Dans cette problématique d'amélioration de la stabilité des couches actives des cellules photovoltaïques organiques, une approche proposée par cette thèse est de former un réseau semi-interpénétré de polymères (RIP). Ainsi, la suite de cette partie bibliographique introduit cette notion de RIP et de semi-RIP.

III. Réseaux (semi-)interpénétrés de polymères

III.1. Définition

Les réseaux interpénétrés de polymères, dans la thématique du photovoltaïque, sont souvent employés par abus de langage alors que ces réseaux ne sont que de simples mélanges intimes de composés. Les réseaux interpénétrés de polymères (RIP) sont définis selon Sperling comme la combinaison de deux réseaux, ou plus, de polymères synthétisés en juxtaposition^{153, 154}. L'IUPAC définit un RIP comme « des matériaux polymères contenant deux réseaux, ou plus, partiellement enchevêtrés à l'échelle moléculaire, sans lien covalent entre eux, et qui ne peuvent être séparés que par la rupture des liaisons chimiques dans les deux réseaux. Un mélange de deux réseaux de polymères préformés, ou plus, n'est pas un RIP »¹⁵³. L'enchevêtrement de deux polymères réticulés au sein d'un RIP conduit à une « miscibilité forcée » comparé aux mélanges de polymères, habituellement incompatibles. Une conséquence de la réticulation de chaque composant du RIP est que cette structuration est stable dans le temps. Ces associations de polymères sont en général réalisées dans le but d'élaborer des matériaux associant les propriétés recherchées de chacun des partenaires tout en estompant les défauts.

Les semi-RIP, quant à eux, diffèrent des RIP par le fait qu'ils sont composés d'un polymère linéaire enchevêtré dans un réseau d'un autre polymère. La définition d'un matériau semi-RIP donnée par l'IUPAC est la suivante : « un matériau, comportant un ou plusieurs réseaux et un ou plusieurs polymères, linéaire(s) ou branché(s), caractérisé par un enchevêtrement à l'échelle moléculaire d'au moins un des réseaux, par, au moins, certaines des macromolécules linéaires ou branchées »¹⁵³. La précision suivante est ajoutée : « les réseaux semi-interpénétrés se distinguent des réseaux interpénétrés de polymères par le fait que les polymères linéaires ou branchés peuvent, en principe, être séparés du réseau de polymère sans casser de liaisons chimiques ». En effet, une caractéristique du semi-RIP est que le polymère linéaire enchevêtré dans le réseau hôte peut être extrait du matériau avec un solvant approprié, sans détruire le réseau hôte.

III.2. Voies de synthèse

Plusieurs méthodes de synthèse des RIP sont envisageables, le seul impératif étant qu'aucune interférence n'existe entre les mécanismes polymérisation et/ou de réticulation des différents polymères et réseaux pour éviter la formation de copolymères, de polymères greffés ou de

co-réseaux¹⁵⁵. Les RIP et semi-RIP peuvent être préparés selon deux voies principales de synthèse¹⁵⁴ (Figure I-29).

- La **synthèse *in situ***, où tous les réactifs nécessaires à la formation des deux réseaux sont préalablement mélangés. Les synthèses des deux réseaux (cas du RIP) peuvent, ou non, être amorcées en même temps, menant dans le premier cas à une synthèse dite *in situ* - simultanée ou dans le second cas à une synthèse *in situ* - séquentielle. Dans cette voie de synthèse *in situ*, la morphologie du matériau peut être modulée presque à volonté en modifiant les proportions des deux polymères associés, l'ordre et/ou les vitesses de formation des deux réseaux^{154,156}.
- La **synthèse séquentielle**, dans laquelle un premier réseau de polymère est synthétisé puis gonflé avec les précurseurs nécessaires pour la formation du deuxième réseau, qui est alors réalisée au sein du premier. Dans ce processus, la morphologie du matériau final est généralement imposée par celle du premier réseau. De plus, la gamme de composition est limitée par le gonflement maximal du premier réseau. Pour plus de clarté, cette voie de synthèse sera nommée synthèse par imprégnation dans la suite de ce chapitre (Figure I-29).

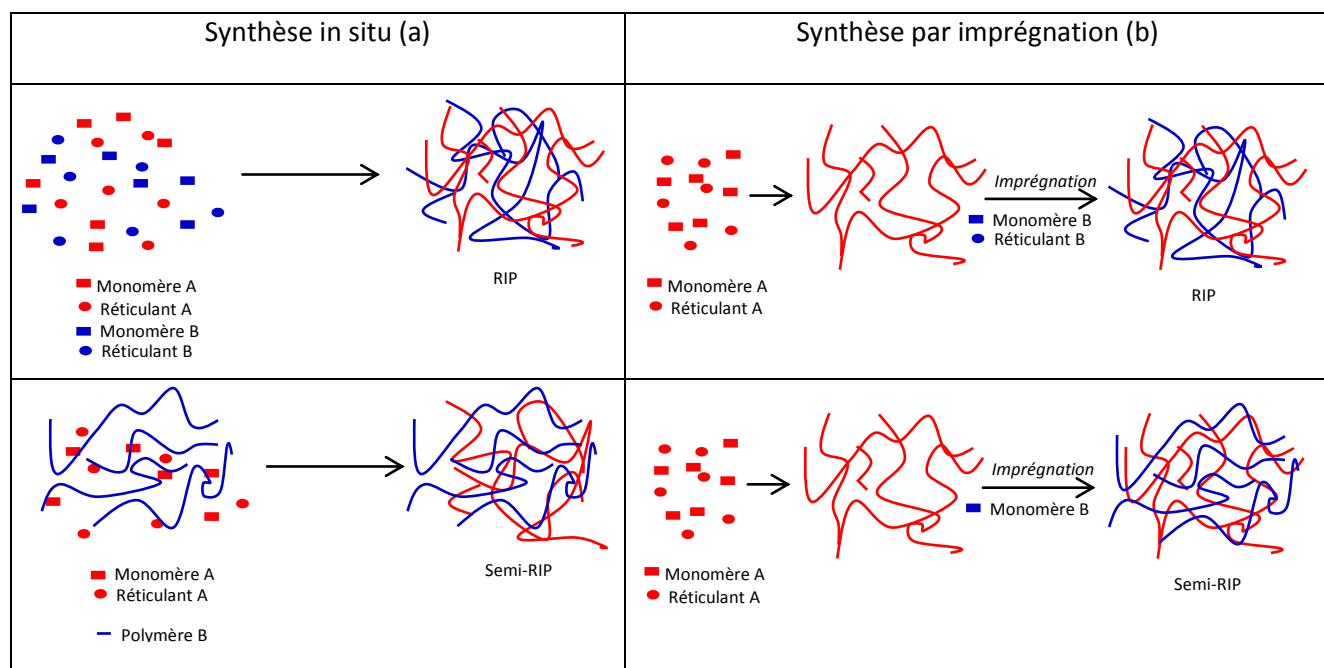


Figure I-29: Représentation schématique des voies de synthèse *in situ* et séquentielle de RIP et semi-RIP

Ces deux voies de synthèse permettent d'associer des polymères réticulés ayant des natures différentes, donc des propriétés physico-chimiques très différentes. En outre, selon les proportions

massiques de chaque partenaire et l'ordre de formation des différents réseaux, il est possible d'obtenir des matériaux présentant différentes morphologies. Trois événements gouvernent l'obtention d'une morphologie donnée : la réticulation du polymère I, la réticulation du polymère II, la séparation de phase thermodynamiquement favorisée (avant réticulation) dans la plupart des mélanges de polymères.

III.3. RIP et semi-RIP dans le domaine photovoltaïque

Provoquer la réticulation d'un (ou les deux) des composants de la couche active peut s'avérer être une stratégie efficace pour augmenter la stabilité thermique et la résistance aux solvants des dispositifs^{157, 158, 159, 160, 161}. En effet, la formation *in situ* d'un réseau polymère insoluble offre de réelles potentialités dans le domaine de l'optoélectronique pour la durée de vie des dispositifs. Cependant l'introduction de pont réticulé perturbe souvent la formation des nanodomains au sein de la couche active et réduit significativement leurs performances¹⁶².

Peu de dérivés de P3HT^{120, 126, 127, 128} et PCBM¹³⁵ réticulables ont été étudiés. Le groupe de Fréchet a par exemple élaboré des dispositifs thermiquement stables (40h à 150°C) à base de P3HT réticulable (avec un brome¹⁶³ ou une fonction azoture¹³⁶ au bout de chaîne alkyle) avec des rendements de l'ordre de 2% et 3,3 % respectivement.

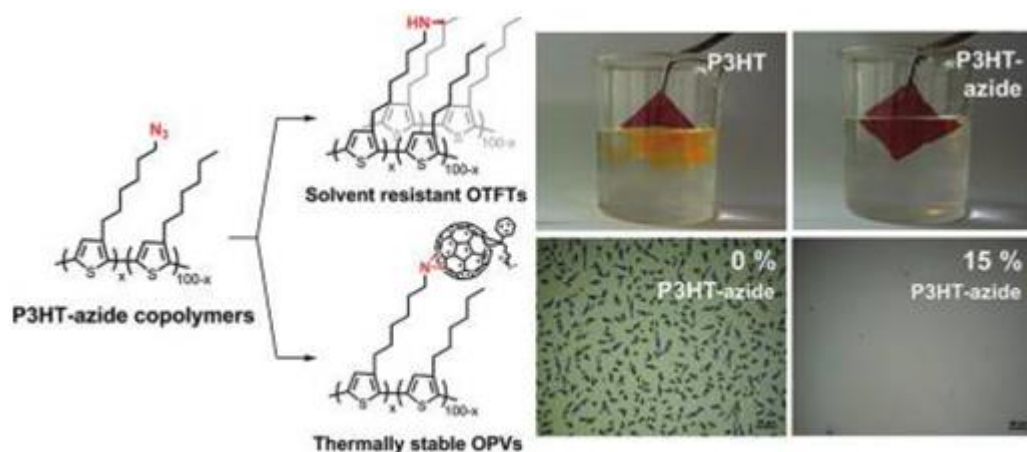


Figure I-30 : Structure moléculaire du P3HT-Azoture ; Influence de l'insertion de ce composé sur les propriétés de résistance thermique et chimique

Sur la Figure I-30, l'influence de la présence de l'additif P3HT-azoture est bien visible sur la résistance chimique de la couche déposée. En effet, après 5 min d'immersion dans le chlorobenzène des

substrats recouverts de P3HT-azoture réticulé, l'épaisseur reste inchangée. Le réseau P3HT-azoture est insoluble. Le P3HT, après réticulation par chimie click, ne diffuse plus dans le solvant.

De la même manière, le groupe de Hashimoto¹⁵⁷ a synthétisé un dérivé de P3HT (P3HNT) avec un groupement vinyle en bout de chaîne favorable à la réticulation. Même avec des rendements légèrement inférieurs en présence de P3HTNT (3,16 % au lieu de 3,33 % avec le P3HT), ces nouvelles cellules se dégradent moins vite sous traitement thermique (Figure I-31).

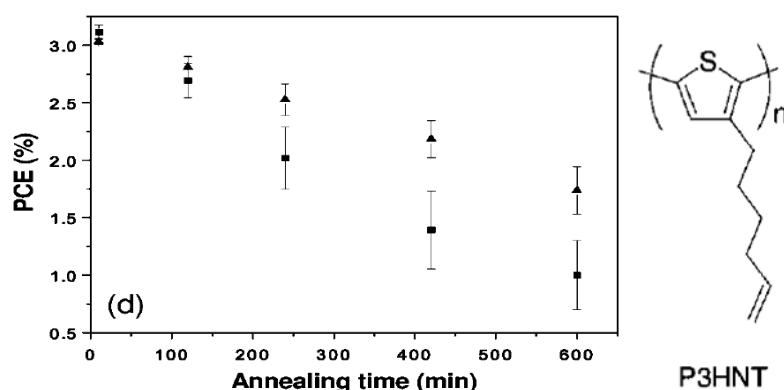


Figure I-31 : Performances des cellules P3HT:PCBM (■) et P3HNT:PCBM (Δ) durant un traitement thermique à 150°C

L'utilisation d'un dendron [6,6]-phenyl-C61-butyric styryl ester (PCBSD)¹⁶⁴, composé de deux groupements styryle en tant que réticulant thermique (à 160°C) permet une réticulation in situ sur l'oxyde de zinc (couche bloquante pour les cellules inversées). Ce dépôt additionnel évite les problèmes d'érosion aux interfaces. Le rendement de cellule du type ITO/ZnO/C-PCBSD/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag est proche de 4,4 % et surtout diminue moins vite que celle sans additif (Figure I-32).

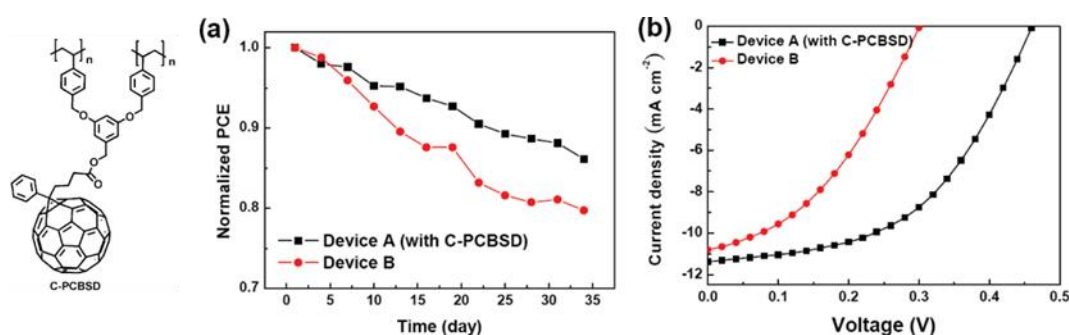


Figure I-32: Structure chimique du [6,6]-phenyl-C61-butyric styryl ester réticulé; (a) Performance des cellules stockées 35 jours sous air ambiant (b) Courbes I/V des dispositifs avec ou sans additifs

Plus récemment, Khiev et al.¹⁶⁵ ont synthétisé un P3HT fonctionnalisé par une unité anthracène (P3HT-A). Ils utilisent la photo-réactivité de l'anthracène pour la réticulation donneur-accepteur.

Ainsi, après une irradiation de la couche photo-active de P3HT-A:PCBM à 365nm, la formation de micro-cristaux de PCBM après 2 heures à 150°C est limitée en comparaison à un film non irradié (Figure I-33).

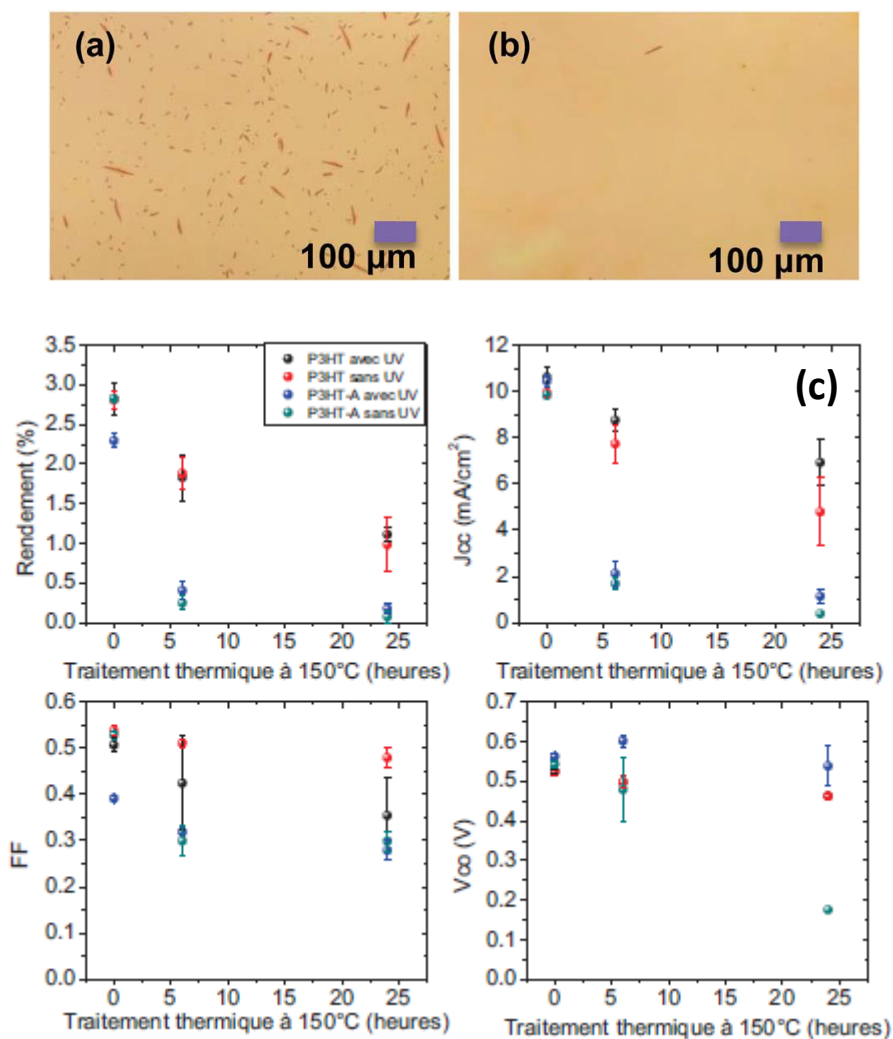


Figure I-33 : Images de microscopie optique de couches photo-actives à base de P3HT-A:PCBM après un traitement thermique de 2 heures à 150°C (a) sans traitement UV et (b) avec traitement UV (365nm) préalable ; et (c) caractéristiques photovoltaïques de cellules solaires à base de P3HT:PCBM ou de P3HT-A:PCBM, non irradiées ou irradiées aux ultraviolets à 365 nm.

Après 6 heures de traitement thermique à 150°C, les rendements photovoltaïques des cellules à base de P3HT-A chutent brutalement en comparaison aux dispositifs à base de P3HT. Ils supposent que la cristallisation du PCBM diffère en présence d'anthracène, menant à cette chute.

Une autre démarche a été proposée par Watkins *et al.*¹⁶⁶ en créant un autoassemblage de fullerènes fonctionnalisés et de copolymères diblocs contenant des dérivés de polythiophène. Le but

est de créer une nanostructure bien définie et d'augmenter la stabilité morphologique. L'interaction est réalisée par liaisons hydrogène entre les carboxylate des fullerènes fonctionnalisés (bis-[6,6]-phényl C61-butyric acide (bis-PCBA)) et les chaînes de tétraéthylène glycol du poly(3-hexylthiophène)-block-poly[3-(2,5,8,11-tetraoxadodecane)thiophène] (P3HTb-P3TODT). Cet assemblage supramoléculaire n'est donc ni un semi-RIP ni un RIP car les chaînes de polymères ne sont pas chimiquement liées. Cependant, le principe s'apparente à celui d'un RIP. Les résultats sont prometteurs et surtout la dégradation thermique de la couche active n'apparaît pas au bout de 6 h à 150°C.

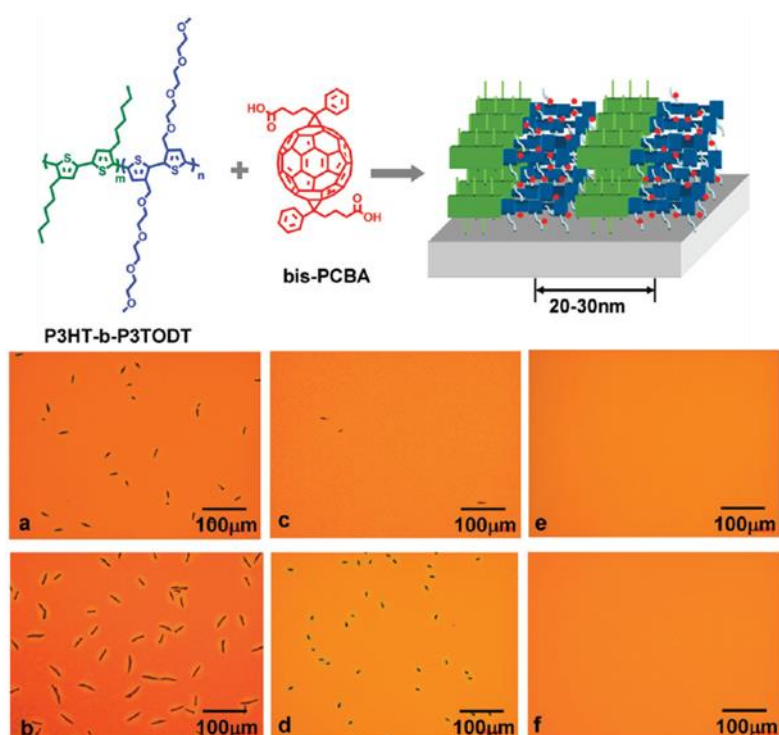


Figure I-34: Structures chimiques du P3HT-b-P3TODT et du bis-PCBA et représentation schématique de sa structuration sur couche. Clichés de microscopie optique (a, b) P3HT/PCBM (3/2), (c, d) P3HT-b-P3TODT/bis-PCBM (3/2), et (e, f) P3HT-b-P3TODT/bis-PCBA (3/2) durant un recuit thermique à 150°C des dispositifs. Le recuit thermique est de 2 h pour a, c et e et 6 h pour b, d et f

Après avoir décrit quelques exemples d'utilisation des réseaux (semi-)interpénétrés de polymères au sein des cellules photovoltaïques, la dernière partie de ce chapitre bibliographique se rapporte à la couche de PEDOT:PSS. Son rôle, son élaboration ainsi que son amélioration tant au niveau de la morphologie que de la conductivité seront développés.

IV. Contexte et bibliographie des couches bloquantes à base de PEDOT:PSS

Cette partie bibliographique rapporte exclusivement le rôle de la couche bloquante d'électrons au sein d'une cellule photovoltaïque organique dans une configuration standard c'est-à-dire substrat/ITO/PEDOT:PSS/couche active/aluminium.

IV.1. Principe

Le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) ou PEDOT est un polymère insoluble, sa forme neutre est relativement instable car il s'oxyde rapidement à l'air ambiant. L'utilisation du poly(4-styrène sulfonate) ou PSS en tant que contre-ion rend possible une suspension aqueuse du mélange, où le PEDOT est dans sa forme oxydée (Figure I-35).

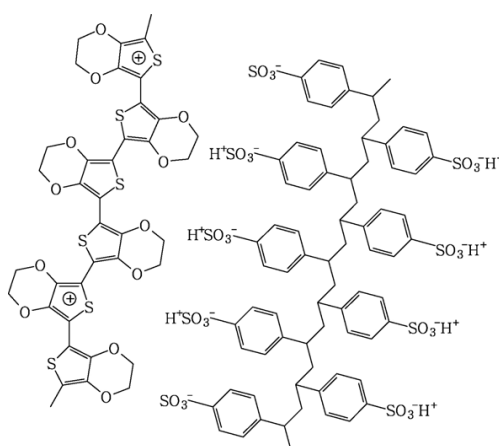


Figure I-35: Structure chimique du PEDOT:PSS

Le PEDOT:PSS est un matériau organique très prometteur : il est notamment utilisé comme couche antistatique sur des films photographiques, comme électrode dans les lampes électroluminescentes, les écrans tactiles ou encore les écrans à cristaux liquides¹⁶⁷. Il présente une conductivité permettant le transport de trous ($\mu_p=0,01\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$) dans une application de cellules photovoltaïques, une bonne stabilité à long terme et une facilité de mise en forme rendue possible lorsqu'il est en suspension aqueuse.

Le PEDOT:PSS joue le rôle de couche tampon ou couche bloquante entre l'anode et la couche active de cellules photovoltaïques organiques. En effet, il est bon conducteur de trous mais possède une mobilité d'électrons médiocre. Ainsi, il favorisera la collecte de trous à l'électrode à base d'ITO tout en bloquant le passage aux électrons par sélectivité.

De plus, d'un point de vue pratique, l'insolubilité du PEDOT:PSS dans les solvants organiques lui procure un avantage lors de la fabrication de dispositifs photovoltaïques. Ce dernier point nous permet donc d'avoir des solvants orthogonaux lors de l'élaboration des couches successives dans un dispositif photovoltaïque organique. Ainsi, il ne se solubilise pas au cours de la conception de la cellule lors du dépôt de couche active par voie humide (solvants organiques).

La présence d'une fine couche de PEDOT:PSS (épaisseur de 50 nm) permet également d'aplanir la surface de l'ITO¹⁶⁸, dont la surface rugueuse peut générer des courts-circuits à travers la couche active (présence de plots de (In,Sn)O₂ lié à la méthode de dépôts de l'oxyde). L'utilisation du PEDOT:PSS permet d'améliorer l'injection des trous dans le polymère du fait de sa valeur de travail de sortie de 5,2 eV (Figure I-36) équivalente à celle du donneur (le P3HT).

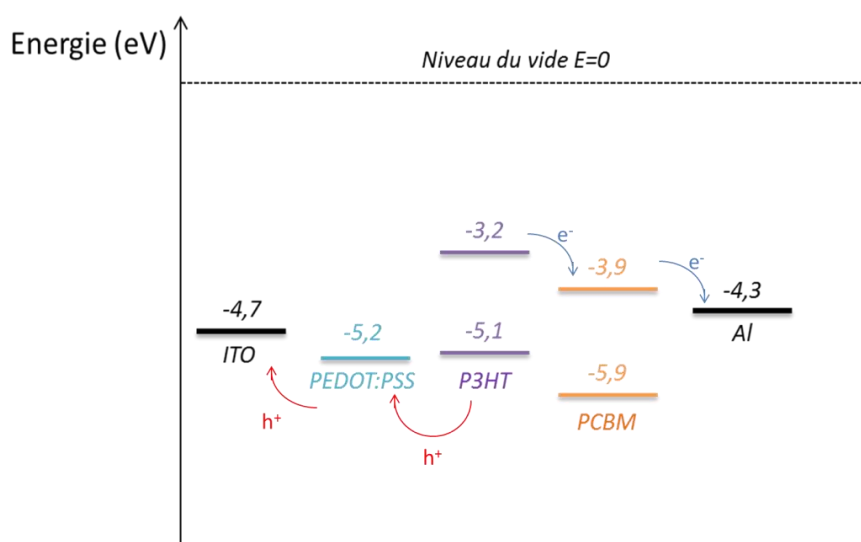


Figure I-36: Diagramme énergétique des niveaux des composés d'une cellule photovoltaïque organique à base de P3HT:PCBM

Toutefois, plusieurs études ont montré une dégradation des cellules à base de PEDOT:PSS et de verre ITO. Ainsi, l'inconvénient majeur de l'utilisation combinée du PEDOT:PSS avec l'ITO est l'éventuelle diffusion de l'indium, qui occasionnerait des défaillances rapides des dispositifs.¹⁶⁹ En effet, le caractère acide du PEDOT:PSS mène à une solubilisation de l'ITO : après 2500h de traitement thermique à 100°C sous atmosphère inerte, le taux d'indium augmente de 0,02% à 0,22%, voire 1,2% dans la couche active si les échantillons sont stockés à l'air.

IV.2. Élaboration d'une couche mince de PEDOT:PSS

IV.2.a. Préparation de la surface ITO

L'homogénéité du PEDOT:PSS lors du dépôt de la couche dépend en grande partie de la préparation de l'ITO en amont. Avant tout dépôt sur le substrat, il est nécessaire de procéder à différentes étapes qui ont pour but d'améliorer la mouillabilité de la surface de l'électrode. Plusieurs nettoyages de surface dans des solvants couplés à des bains à ultrasons sont réalisés : acétone, éthanol et isopropanol. Il est nécessaire de finaliser ceux-ci par un traitement UV-Ozone. En effet ce dernier traitement de surface permet d'une part, l'abrasion partielle de l'ITO pour obtenir une meilleure rugosité et d'autre part de détruire les résidus organiques restants permettant d'augmenter le travail de sortie de l'ITO (l'anode collecte les trous et est plus efficace si son travail est plus important). Malgré ces étapes et une préparation minutieuse de la solution aqueuse de PEDOT:PSS par ultrasons et filtration, la présence de grains de PEDOT:PSS lors du dépôt reste encore possible comme illustré sur la Figure I-37 obtenue lors de nos premières études.

Pour avoir une surface homogène, deux stratégies ont été envisagées :

- l'ajout d'additifs dans la solution aqueuse de PEDOT/PSS avant dépôt
- le traitement à posteriori de la couche déposée de PEDOT/PSS

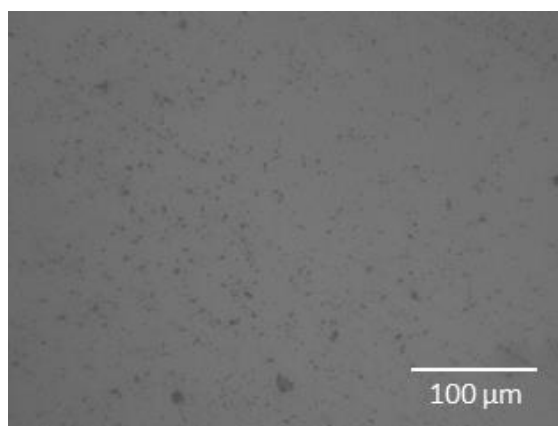


Figure I-37: Dépôt de PEDOT:PSS sur substrat verre/ITO présentant des "grains"

IV.2.b. Additifs en solution : amélioration de la morphologie et de la conductivité

Différentes équipes ont étudié cette problématique d'agrégats lors des dépôts de PEDOT:PSS en observant également par ajout d'additifs, des améliorations de la conductivité ou des modifications des niveaux d'énergie des couches modifiées. Havare *et al.*¹⁷⁰ ont travaillé sur du PEDOT:PSS dopé au sorbitol pour l'application OLED et décrivent une modification de la HOMO. En effet, le niveau énergétique du PEDOT:PSS dopé passe de -5,2eV à -5,06eV, cette modification du travail de sortie diminue la barrière énergétique pour l'injection des trous allant à l'anode. De même, Zhang *et al.*¹⁷¹ ont étudié l'influence de l'incorporation de sorbitol et du glycérol au sein d'une anode en PEDOT:PSS dans le cadre de cellules photovoltaïques (Figure I-38). Ils remarquent que la résistance carrée des anodes est légèrement plus faible en présence des additifs. Celle-ci diminue de $1,5 \times 10^5 \Omega/\square$ pour le PEDOT:PSS non modifié à $1,3 \times 10^5 \Omega/\square$ pour le PEDOT:PSS:glycérol, ou encore à $1,0 \times 10^5 \Omega/\square$ avec du sorbitol.

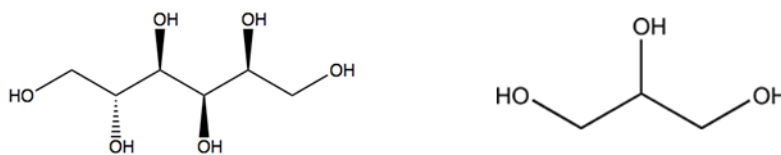


Figure I-38: Structures chimiques du sorbitol (à gauche) et du glycérol (à droite)

L'équipe de Jönsson a travaillé sur l'ajout de solvants tels que la *N*-méthyl-2-pyrrolidone ou l'isopropanol dans les films de PEDOT:PSS¹⁷². Les films modifiés voient leur résistance diminuer et en corrélation, leur conductivité augmenter. Cependant, au niveau morphologique, ces films apparaissent beaucoup plus rugueux que le PEDOT:PSS pur avant recuit. Ils supposent que la migration du solvant à la surface des films induit ce changement surfacique, d'autant plus que la surface se lisse après traitement thermique. Les dépôts après traitement sont alors plus conducteurs et aussi lisses que des dépôts de PEDOT:PSS pur. De même, Kim *et al.*¹⁷³ ont montré une amélioration de la conductivité électrique du PEDOT:PSS lorsqu'il était dopé par des solvants polaires: la présence du diméthylsulfoxyde, du *N*-diméthylformamide ou encore du tétrahydrofurane accroît la conductivité d'environ 0,8 à 80 S.cm⁻¹. L'explication est liée à l'effet écran entre le solvant polaire, le « dopant » et la chaîne polymère. Le solvant polaire s'insère entre les chaînes de PEDOT et les chaînes de PSS, réduisant ainsi l'interaction électronique et favorisant la diffusion des charges et donc la conductivité.

Ouyang *et al.*¹⁷⁴ ont eux aussi étudié l'influence des solvants tels que l'éthylène glycol, la *N*-méthyl-2-pyrrolidone ou encore l'acétonitrile, la cyclohexanone, le méthanol et la pyridine sur le PEDOT:PSS. Ils constatent que les solvants organiques comme l'acétonitrile ou le méthanol qui ne possèdent qu'un seul groupement polaire, n'améliorent pas la conductivité de la couche de PEDOT:PSS. En revanche les solvants possédant 2 ou plus de groupements polaires multiplient jusqu'à 500 fois la valeur de la conductivité (200 S.cm^{-1} pour un film traité avec de l'éthylène glycol alors que la référence a une valeur de $0,4 \text{ S.cm}^{-1}$). Ils contredisent ainsi les conclusions de Kim *et al.* et proposent l'hypothèse d'un changement de structure (quinoïque-benzoïque du PEDOT) provenant de l'interaction entre un des groupes polaires du solvant, inséré entre les chaînes de PEDOT et de PSS, et les charges positives présentes sur la chaîne de PEDOT. Un autre groupement polaire pourrait ainsi former une liaison hydrogène avec une chaîne de PSS. Les molécules de solvant organique resteraient alors dans le film polymère à proximité de chacune des 2 chaînes.

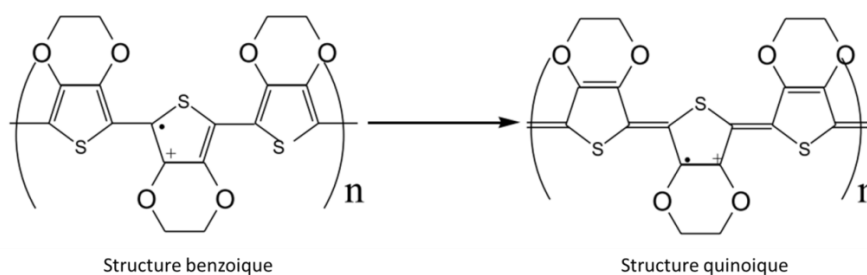


Figure I-39: Equilibre entre structure benzoïque et quinoïque du PEDOT

Enfin l'équipe de Ko¹⁷⁵ a étudié l'influence de l'ajout de mannitol sur les performances photovoltaïques. En augmentant la quantité de mannitol (Figure I-40), les performances PV sont améliorées. La tension de circuit ouvert reste inchangée pour chaque, mais la densité de courant est améliorée.

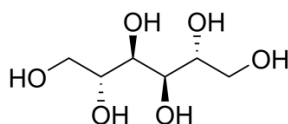


Figure I-40: Structure chimique du mannitol

Une autre amélioration de la conductivité a été observée en ajoutant un surfactant anionique : du sodium *p*-toluenesulfonate¹⁷⁶ dans la solution. Ce surfactant joue le rôle de contre-ion dans la solution aqueuse qui fait disparaître la déformation de la chaîne de PEDOT préalable. En effet, le PSS chargé négativement prend une conformation en spirale, et le PEDOT chargé positivement, doit

suivre la structure du PSS à cause de l'attraction Coulombienne. Cependant, le motif EDOT étant plus long que celui du SS, la chaîne doit se déformer pour s'accorder au mieux à ce dernier. Après dépôt la conductivité est améliorée d'un facteur 500.

En conclusion, beaucoup d'additifs en solution modifient positivement les caractéristiques de la couche bloquante d'électrons de PEDOT:PSS, aussi bien la conductivité électronique que les caractéristiques photovoltaïques. Toutefois, une alternative existe, en traitant la surface après dépôt de la couche bloquante.

IV.2.c. Traitement à posteriori de la couche déposée de PEDOT/PSS

Tout d'abord, à l'instar des additifs en solution, une partie des recherches s'est consacrée à une modification par des solvants de la couche déposée^{174, 177}. Les solvants étudiés sont le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, l'acétonitrile, l'acétone ou encore le THF. Ces traitements se font après dépôt de la couche de PEDOT:PSS, par dépôt de gouttes de solvant alors que le substrat sur lequel le PEDOT:PSS est déposé se trouve sur une plaque chauffante. Xia *et al.* remarquent que la conductivité de la couche de PEDOT:PSS est améliorée pour chaque cas de figure, passant de $0,2 \text{ S.cm}^{-1}$ à $14,8 \text{ S.cm}^{-1}$ par exemple pour le méthanol. La différence observée est encore plus importante lors de l'utilisation de mélanges solvant organique-eau. En effet, la conductivité passe de $14,8$ à $69,7 \text{ S.cm}^{-1}$ pour le méthanol mais aussi de $0,4$ à $78,9 \text{ S.cm}^{-1}$ pour l'acétonitrile. Différentes proportions de co-solvants ont été testées et c'est en majorité une proportion de 80% en solvant organique qui donne les meilleures performances. Ces performances sont attribuées au fait que les chaînes de PEDOT et de PSS se solvatent préférentiellement dans les co-solvants plutôt que dans les solvants organiques purs. Une hypothèse serait qu'une modification conformationnelle des chaînes de PEDOT est ainsi réalisée passant d'une forme de « grains » à des chaînes plus « linéaires » dans le film. En effet, le PEDOT est entouré préférentiellement de solvant organique alors que le PSS est entouré d'eau. Ainsi, il y a un effet écran de l'attraction Coulombienne entre le PEDOT et le PSS. En conséquence, la répulsion Coulombienne des charges devient le facteur dominant de la conformation des chaînes qui adoptent une structure linéaire.

Une seconde approche réalisée par Su *et al.*¹⁷⁸ a été de faire un traitement UV-Ozone après dépôt de la couche de PEDOT:PSS et d'en étudier les caractéristiques photovoltaïques. Ils ont utilisé 2 PEDOT:PSS de fournisseurs différents (Clevios et Aldrich, avec les ratios 1:6 et 1:1,6 respectivement) et observent que le rendement est amélioré de 20% par rapport à la cellule de référence dans les 2

cas. Ils attribuent ce résultat à l'augmentation du travail de sortie de la couche de PEDOT:PSS, qui améliore l'extraction des trous et diminue la probabilité de recombinaison des excitons dans la couche active.

L'influence du traitement thermique sur les caractéristiques de la couche bloquante a été notamment étudiée par l'équipe de Kim¹⁷⁹. L'équipe montre que la densité de court-circuit est améliorée par un recuit à de hautes températures ($T = 160-200^{\circ}\text{C}$). De plus, ce traitement rend la couche de PEDOT:PSS plus hydrophobe, permettant de proposer une surface plus adaptée pour déposer la couche active organique.

Zhou *et al.* ont étudié l'influence d'un traitement par plasma d'oxygène¹⁸⁰ dans le cadre d'études sur les OLED. Ils observent une augmentation de la rugosité de la couche PEDOT:PSS en fonction du temps de traitement, ce qui semble mener à un meilleur contact entre cette couche tampon de PEDOT:PSS et la couche transportrice de trous composée de TPD (*N,N'*-Bis(3-méthylphenyl)-*N,N'*-diphénylbenzidine). Le temps de vie des OLED s'en trouve alors allongé.

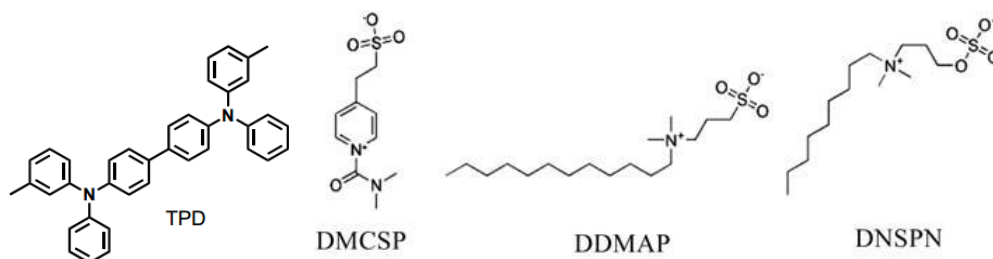


Figure I-41: Structures chimiques du TPD et des 3 zwitterions étudiés : le DMCSF, le DDMAP et le DNSPN

Xia *et al.* ont, quant à eux, étudié les zwitterions¹⁸¹ et leur influence sur la couche de PEDOT :PSS en post-traitement. Il apparaît que les 3 zwitterions (1-(*N,N*-diméthylcarbamoyl)-4-(2-sulfoéthyl)pyridinium hydroxide (DMCSF), *N*-dodécyl-*N,N*-diméthyl-3-ammonio-1-propanesulfonate (DDMAP), et *N,N*-diméthyl-*N*-[3-(sulfooxy)propyl]-1-nonanaminium hydroxide (DNSPN)) augmentent la conductivité de façon significative. Par leur présence, ils s'insèrent entre les chaînes de PEDOT et de PSS faisant ainsi écran au niveau de l'interaction coulombienne et facilitant le changement de conformation des chaînes de PEDOT.

Toutes ces modifications pré ou post dépôt, améliorent différents paramètres de la couche de PEDOT:PSS : la planéité du dépôt, l'absence d'agréats, la conductivité... Cependant, le dépôt et le caractère acide de la couche de PEDOT:PSS sur l'ITO va, au fil du temps, mener à la dégradation de l'interface ITO/PEDOT:PSS et donc diminuera la collecte des charges.

V. Conclusion

L'intérêt et le but de ce chapitre a été de décrire, en partant du contexte scientifique, le principe de fonctionnement ainsi que les différents types de structures d'une cellule photovoltaïque organique. Puis deux points ont été développés : la couche bloquante d'électrons et la couche active.

Le deuxième chapitre concernera l'élaboration d'une couche bloquante à base de PEDOT:PSS avec un additif réticulable en vue d'augmenter sa stabilité. En effet, la problématique de cette thèse étant l'amélioration de la durée de vie des cellules photovoltaïques organiques, il a été envisagé d'introduire un poly(éthylène glycol) fonctionnalisé dans cette couche tampon puis de le réticuler afin de produire un semi-RIP.

Enfin, le troisième et dernier chapitre sera consacré à l'effet de la réticulation *in situ* de polyméthacrylate d'alkyle au sein de la couche de référence P3HT:PCBM. L'objectif étant de créer une architecture stable morphologiquement grâce à la formation d'un semi-RIP au sein de la couche active.

Références bibliographiques

- ¹ www.iea.org
- ² Poniatowski, L. *Rapport d'informations du Sénat* **2011**, 442
- ³ Chapin, D.M.; Fuller, C.S.; Pearson, G.L. *J. Appl. Phys.* **1954**, 25, 676
- ⁴ Multon, B. *Revue 3EI* **1998**
- ⁵ Komp, R.J. *Practical Photovoltaics*, aatec Publications, Ann Arbor, MI **1981**, 109
- ⁶ Destruel, P.; Séguy, I. *Techniques de l'Ingénieur*, dossier RE25-1
- ⁷ Frenkel, J. *Physical Review* **1931**, 38, 309
- ⁸ Wannier, G. H. *Physical Review* **1937**, 52, 191
- ⁹ Yamashita, K.; Harima, Y.; Iwashima, H. *The Journal of Physical Chemistry* **1987**, 91, 3055
- ¹⁰ Scharber, M.C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A.J.; Brabec, C.J. *Adv. Mater.* **2006**, 18, 789
- ¹¹ Gautier, E.; Lorin, A.; Nunzi, J.-M.; Schalchli, A.; Benattar, J.-J.; Vital, D. *Applied Physics Letters* **1996**, 69, 1071
- ¹² Choi, K.H.; Jeon, J.-A.; Kang, J.-W.; Kim, D.-G.; Kim, J.K.; Na, S.-I.; Kim, D.-Y.; Kim S.-S.; Kim H.-K. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2009**, 93, 1248
- ¹³ Steim, R.; Schilinsky, P.; Choulis, S. A.; Brabec, C. J. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2009**, 98 1963
- ¹⁴ Wantz, G.; Hirsch, L.; Huby, N. ; Vignau, L. ; Silvain, J. F. ; Barrière, A. S. ; Parneix, J. P. *Thin Solid Films* **2005**, 485, 247
- ¹⁵ Nüesch, F.; Forsythe, E.W.; Le, Q.T.; Gao, Y.; Rothberg, L. J. *Journal of Applied Physics* **2000**, 87, 7973
- ¹⁶ Tan, S.; Zhai, J.; Xue, B.; Wan, M.; Meng, Q.; Li, Y. ; Jiang, L.; Zhu, D. *Langmuir* **2004**, 20, 2934
- ¹⁷ Bejbouji, H.; Vignau, L.; Miane, J.L.; Dang, M.-T. ; Oualim, E.M. ; Harmouchi, M. ; Mouhsen, A. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2010**, 2, 176
- ¹⁸ Tan, S.X.; Zhai, J.; Wan, M.X.; Jiang, L.; Zhu, D.B. *Synthetic Metals* **2003**, 137, 1511.
- ¹⁹ Valaski, R.; Muchenski, F.; Mello, R.M.Q.; Micaroni, L.; Roman, L.S.; Hümmelgen, I.A.. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2006**, 10, 24
- ²⁰ Ameri, T.; Dennler, G.; Waldauf, C.; Denk, P.; Forberich, K.; Scharber, M.C.; Brabec, C.J.; Hingerl, K. *Journal of Applied Physics* **2008**, 103, 084506-6
- ²¹ Zhang, F.; Johansson, M.; Andersson, M.R.; Hummelen, J.C.; Inganäs, O. *Advanced Materials* **2002**, 14, 662.
- ²² Na, S. I.; Kim, S. S.; Jo, J.; Oh, S. H.; Kim, J.; Kim, D. Y. *Advanced Functional Materials* **2008** 18, 3956.
- ²³ Chang, Y. M.; Wang, L.; Su, W. F. *Organic Electronics: physics, materials, applications* **2008**, 9, 968.
- ²⁴ Tej Mallajosyula, A.; Srivastava, N.; Sundar Kumar Iyer, S.; Mazhari, B. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2010**, 94, 1319
- ²⁵ Colsmann, A.; Stenzel, F.; Balthasar, G.; Do, H.; Lemmer, U. *Thin Solid Films* **2009**, 517, 1750
- ²⁶ Pasquier, A.D.; Unalan, H.E.; Kanwal, A.; Miller, S.; Chhowalla, M. *Applied Physics Letters* **2005**, 87, 1
- ²⁷ Feng, Y.; Ju, X.; Feng, W.; Zhang, H.; Cheng, Y.; Liu, J.; Fujii, A.; Ozaki, M.; Yoshino, K. *Applied Physics Letters* **2009**, 94, 123302
- ²⁸ Miller, A. J.; Hatton, R. A.; Silva, S. R. P. *Applied Physics Letters* **2006**, 89, 133117-3
- ²⁹ Vaezzadeh, M.; Saeedi, M. R.; Barghi, T.; Sadeghi, M.R. *Chemistry Central Journal* **2007**, 1
- ³⁰ Glenis, S.; Horowitz, G.; Tourillon, G.; Garnier, F. *Thin Solid Films* **1984**, 111, 93
- ³¹ Glenis, S.; Tourillon, G.; Garnier, F. *Thin Solid Films* **1986**, 139, 221
- ³² Riess, W.; Karg, S. ; Dyakonov, V. ; Meier, M. ; Schwoerer, M. *Journal of Luminescence* **1994**, 60, 906
- ³³ Hosokai, T.; Aoyama, T.; Kobayashi, T.; Nakao, A.; Matsumoto, S. *Chem Phys Lett* **2010**, 487,77
- ³⁴ Gustafsson, G.; Inganäs, O.; Sundberg, M.; Svensson, C. *Synthetic Metals* **1991**, 41, 499
- ³⁵ Esselink, F.J.; Hadziioannou, G. *Synthetic Metals* **1995**, 75, 209
- ³⁶ Sariciftci, N.S.; Smilowitz, L.; Heeger, A.J.; Wudl, F. *Science* **1992**, 258, 1474
- ³⁷ Sariciftci, N.S.; Braun, D.; Zhang, C.; Srdanov, V.I.; Heeger, A.J.; Stucky, G.; Wudl, F. *Applied Physics Letters* **1993**, 62, 585
- ³⁸ Kylberg, W.; Sonar, P.; Heier, J.; Tisserant, J.-N.; Müller, C.; Nüesch, F.; Chen, Z.-K.; Dodabalapur, A.; Yoonc, S.; Hany, R. *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 3617
- ³⁹ Xue, J. ; Uchida, S. ; Rand, B.P. ; Forrest, S.R. *Applied Physics Letters* **2004**, 85, 5757
- ⁴⁰ Shaheen, S.E.; Brabec, C.J.; Sariciftci, N.S.; Padinger, F.; Fromherz, T.; Hummelen, J.C. *Applied Physics Letters* **2001**, 78, 841
- ⁴¹ Al-Ibrahim, M.; Roth, H.K.; Sensfuss, S. *Applied Physics Letters* **2004**, 85, 1481

- ⁴² Ma, W.; Yang, C.; Gong, X.; Li, K.; Heeger, A.J. *Advanced Functional Materials* **2005**, 15, 1617
- ⁴³ Service, R. *Science* **2011** 332, 293
- ⁴⁴ Hains, A.W.; Marks, T.J. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, 023504
- ⁴⁵ Hau, S.K.; Yip, H.-L.; Jen, A. K.-Y. *Polymer Reviews* **2010**, 50, 474
- ⁴⁶ <http://www.heliatek.com/>
- ⁴⁷ Brabec, C.J.; Cravino, A.; Meissner, D.; Sariciftci, N.S.; Fromherz, T.; Rispens, M.T.; Sanchez, L.; Hummelen, J.C. *Advanced Functional Materials* **2001**, 11, 374
- ⁴⁸ Scharber, M.C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A.J. ; Brabec, C.J. *Advanced Materials* **2006**, 18, 789
- ⁴⁹ Gunes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1324
- ⁵⁰ Brown, T.M.; Kim, J.S.; Friend, R.H.; Cacialli, F.; Daik, R.; Feast, W. J. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 1679
- ⁵¹ Oukachmih, M. *Thèse* **2003**, Université Toulouse-Paul Sabatier
- ⁵² Hu, J. ; Yang, C.; Qiao, J. ; Li, Y. *Synth. Met.* **2005**, 150, 297
- ⁵³ Saunders, B. R.; Turner, M. L. *Advances in Colloid and Interface Science* **2008**, 138, 1
- ⁵⁴ Wright, M.; Uddin, A. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2012**, 107, 87
- ⁵⁵ Cheng, Y.-J.; Yang, S.-H.; Hsu, C.-S. *Chemical Reviews* **2009**, 109, 5868
- ⁵⁶ Guenes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1324
- ⁵⁷ Mihailetschi, V. D.; Blom, P. W. M.; Hummelen, J. C.; Rispens, M. T. *J. Appl. Phys.* **2003**, 94, 6849
- ⁵⁸ Mishra, A.; Bäuerle, P. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, 51, 2020
- ⁵⁹ Cheng, Y.-J.; Yang, S.-H.; Hsu, C.-S. *Chemical Reviews* **2009**
- ⁶⁰ Ameri, T.; Khoram, P.; Min, J.; Brabec, C. J. *Advanced Materials* **2013**, n/a
- ⁶¹ Dang, M. T.; Hirsch, L.; Wantz, G.; Wuest, J. D. *Chemical Reviews* **2013**
- ⁶² Dennler, G.; Scharber, M. C.; Brabec, C. J. *Adv. Mater.* **2009**, 21, 1323
- ⁶³ Li, Y. *Accounts of Chemical Research* **2012**, 45, 723
- ⁶⁴ Ravirajan, P.; Peiro A.M.; Nazeeruddin M.K.; Graetzel M.; Bradley D.D.C; Durrant J.R.; Nelson J. *Phys. Chem. B* **2006**, 110, 7635
- ⁶⁵ Briseno, A. L.; Holcombe, T. W.; Boukai, A. I.; Garnett, E. C.; Shelton, S. W.; Fréchet, J. J. M.; Yang, P. *Nano Letters* **2009**, 10, 334
- ⁶⁶ Huynh, W. U.; Dittmer, J. J.; Alivisatos, A. P. *Science* **2002**, 295, 2425
- ⁶⁷ Sun, B.; Snaith, H. J.; Dhoot, A. S.; Westenhoff, S.; Greenham, N. C. *Journal of Applied Physics* **2005**, 97, 014914
- ⁶⁸ Oosterhout, S. D.; Wienk, M. M.; van Bavel, S. S.; Thiedmann, R.; Jan Anton Koster, L.; Gilot, J.; Loos, J.; Schmidt, V.; Janssen, R. A. J. *Nat Mater* **2009**, 8, 818
- ⁶⁹ Yang, J.; Tang, A.; Zhou, R.; Xue, J. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2011**, 95, 476
- ⁷⁰ Zhou, R.; Xue, J. *ChemPhysChem* **2012**, 13, 2471
- ⁷¹ Milliron, D. J.; Gur, I.; Alivisatos, A. P. *MRS Bulletin* **2005**, 30, 41
- ⁷² Sun, B.; Greenham, N. C. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, 8, 3557
- ⁷³ Dayal, S.; Kopidakis, N.; Olson, D. C.; Ginley, D. S.; Rumbles, G. *Nano Letters* **2009**, 10, 239
- ⁷⁴ Zysler, R. D.; Romero, H.; Ramos, C. A.; De Biasi, E.; Fiorani, D. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2003**, 266, 233
- ⁷⁵ Camaioni, N.; Ridolfi, G.; Fattori, V.; Favaretto, L.; Barbarella, G. *Applied Physics Letters* **2004**, 84, 1901
- ⁷⁶ Shin, R. Y. C.; Kietzke, T.; Sudhakar, S.; Dodabalapur, A.; Chen, Z.-K.; Sellinger, A. *Chemistry of Materials* **2007**, 19, 1892
- ⁷⁷ Ooi, Z. E.; Tam, T. L.; Shin, R. Y. C.; Chen, Z. K.; Kietzke, T.; Sellinger, A.; Baumgarten, M.; Müllen, K.; de Mello, J. C. J. *Mater. Chem.* **2008**, 18, 4619
- ⁷⁸ Shin, R. Y. C.; Sonar, P.; Siew, P. S.; Chen, Z.-K.; Sellinger, A. *Journal of Organic Chemistry* **2009**, 74, 3293
- ⁷⁹ Zhou, Y.; Pei, J.; Dong, Q.; Sun, X.; Liu, Y.; Tian, W. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 0
- ⁸⁰ Karsten, B. P.; Bijleveld, J. C.; Janssen, R. A. J. *Macromolecular Rapid Communications* **2010**, 31, 1554
- ⁸¹ Sonar, P.; Ng G.-M.; Lin T.T.; Dodabalapur; Chen Z.-K., J. *Mater.Chem.* **2010**, 20, 3626
- ⁸² Anthony, J. E. *Chemistry of Materials* **2010**, 23, 583
- ⁸³ Brunetti, F. G.; Gong, X.; Tong, M.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, 49, 532
- ⁸⁴ Zhou, T.; Jia, T.; Kang, B.; Li, F.; Fahlman, M.; Wang, Y. *Advanced Energy Materials* **2011**, 1, 431
- ⁸⁵ Kim, I.; Haverinen, H. M.; Wang, Z.; Madakuni, S.; Li, J.; Jabbour, G. E. *Applied Physics Letters* **2009**, 95, 023305

- ⁸⁶ Mikroyannidis, J. A.; Suresh, P.; Sharma, G. D. *Synthetic Metals* **2010**, *160*, 932
- ⁸⁷ Kronenberg, N. M.; Steinmann, V.; Bürckstümmer, H.; Hwang, J.; Hertel, D.; Würthner, F.; Meerholz, K. *Advanced Materials* **2010**, *22*, 4193
- ⁸⁸ Dang, X.-D.; Tamayo, A. B.; Seo, J.; Hoven, C. V.; Walker, B.; Nguyen, T.-Q. *Advanced Functional Materials* **2010**, *20*, 3314
- ⁸⁹ Schulze, K.; Uhrich, C.; Schüppel, R.; Leo, K.; Pfeiffer, M.; Brier, E.; Reinold, E.; Bäuerle, P. *Advanced Materials* **2006**, *18*, 2872
- ⁹⁰ Liu, Y.; Wan, X.; Wang, F.; Zhou, J.; Long, G.; Tian, J.; You, J.; Yang, Y.; Chen, Y. *Advanced Energy Materials* **2011**, *1*, 771
- ⁹¹ Sasabe, H.; Kido, J. *Chemistry of Materials* **2010**, *23*, 621
- ⁹² Forrest, S. R. *Chemical Reviews* **1997**, *97*, 1793
- ⁹³ Walzer, K.; Maennig, B.; Pfeiffer, M.; Leo, K. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 1233
- ⁹⁴ Peumans, P.; Forrest, S. R. *Applied Physics Letters* **2001**, *79*, 126
- ⁹⁵ Maennig, B.; Drechse, J.; Gebeyehu, D.; Simon, P.; Kozłowski, F.; Werner, A.; Li, F.; Grundmann, S.; Sonntag, S.; Koch, M.; Leo, K.; Pfeiffer, M.; Hoppe, H.; Meissner, D.; Sariciftci, N. S.; Riedel, I.; Dyakonov, V.; Parisi, J. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2004**, *79*, 1
- ⁹⁶ Wagner, J.; Gruber, M.; Hinderhofer, A.; Wilke, A.; Brcker, B.; Frisch, J.; Amsalem, P.; Vollmer, A.; Opitz, A.; Koch, N.; Schreiber, F.; Britting, F. *Advanced Functional Materials* **2010**, *20*, 4295
- ⁹⁷ Brabec, C. J.; Gowrisanker, S.; Halls, J. J. M.; Laird, D.; Jia, S.; Williams, S. P. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3839
- ⁹⁸ Tang, C. W. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183
- ⁹⁹ Chu, T.; Lu, J.; Beaupré, S.; Zhang, Y.; Pouliot, J.; Wakim, S.; Zhou, J.; Leclerc, M.; Li, Z.; Ding, J.; Tao, Y. *Journal of American Chemical Society* **2011**, *133*, 4250
- ¹⁰⁰ Price, S. C.; Stuart, A. C.; Yang, L.; Zhou, H.; You, W. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 4625
- ¹⁰¹ Zhang, M.; Guo, X.; Wang, X.; Wang, H.; Li, Y. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4264
- ¹⁰² Yin, B.; Yang, L.; Liu, Y.; Chen, Y.; Qi, Q.; Zhang, F.; Yin, S. *Applied Physics Letters* **2010**, *97*, 023303
- ¹⁰³ Hao, Z.; Iqbal, A. *Chemical Society Reviews* **1997**, *26*, 203
- ¹⁰⁴ Tamayo, A.; Kent, T.; Tantitiwat, M.; Dante, M. A.; Rogers, J.; Nguyen, T.-Q. *Energy & Environmental Science* **2009**, *2*, 1180
- ¹⁰⁵ Walker, B.; Tamayo, A. B.; Dang, X. D.; Zalar, P.; Hwa Seo, J.; Garcia, A.; Tantiwiwat, M.; Nguyen, T. Q. *Advanced Functional Materials* **2009**, *19*, 3063
- ¹⁰⁶ Huang, J.-H.; Velusamy, M.; Ho, K.-C.; Lin, J.-T.; Chu, C.-W. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 2820
- ¹⁰⁷ Mikroyannidis, J. A.; Kabanakis, A. N.; Kumar, A.; Sharma, S. S.; Vijay, Y. K.; Sharma, G. D. *Langmuir* **2010**, *26*, 12909
- ¹⁰⁸ Mikroyannidis, J. A.; Tsagkournos, D. V.; Sharma, S. S.; Kumar, A.; Vijay, Y. K.; Sharma, G. D. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2010**, *94*, 2318
- ¹⁰⁹ Mikroyannidis, J. A.; Kabanakis, A. N.; Tsagkournos, D. V.; Balraju, P.; Sharma, G. D. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 6464
- ¹¹⁰ Bura, T.; Leclerc, N.; Fall, S.; Lévêque, P.; Heiser, T.; Retailleau, P.; Rihn, S.; Mirloup, A.; Ziessel, R. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 17404
- ¹¹¹ G. Yu et al. *Journal of Applied Physics* **1995**, *78*, 4510
- ¹¹² Halls, J.J.M.; Walsh, C.A.; Greenham, N.C.; Marseglia, E.A.; Friend, R.H.; Moratti, S.C.; Holmes, A.B. *Nature* **1995**, *376*, 498
- ¹¹³ Kietzke, T.; Horhold, H.H.; Neher, D. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6532
- ¹¹⁴ Liao, X.-X.; Zhao, X.; Zhang, Z.-G.; Wang, H.-Q.; Zhan, X.; Li, Y.; Wang, J.; Zheng, J.-C. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2013**, *117*, 336
- ¹¹⁵ Kawano, K.; Pacios, R.; Poplavskyy, D.; Nelson, J.; Bradley, D. D. C.; Durrant, J. R. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2006**, *90*, 3520
- ¹¹⁶ Rajaram, S.; Armstrong, P. B.; Kim, B. J.; Fréchet, J. M. J. *Chemistry of Materials* **2009**, *21*, 1775
- ¹¹⁷ Lee, J. U.; Jung, J. W.; Emrick, T.; Russell, T. P.; Jo, W. H. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 3287
- ¹¹⁸ Lee, J. K.; Ma, W. L.; Brabec, C. J.; Yuen, J.; Moon, J. S.; Kim, J. Y.; Lee, K.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3619
- ¹¹⁹ Andrew, T. L.; Bulović, V. *ACS Nano* **2012**, *6*, 4671
- ¹²⁰ Sivula, K.; Ball, Z. T.; Watanabe, N.; Fréchet, J. M. J. *Advanced Materials* **2006**, *18*, 206
- ¹²¹ Guo, X.; Cui, C.; Zhang, M.; Huo, L.; Huang, Y.; Hou, J.; Li, Y. *Energy & Environmental Science* **2012**, *5*, 7943

- ¹²² Tsai, J.-H.; Lai, Y.-C.; Higashihara, T.; Lin, C.-J.; Ueda, M.; Chen, W.-C. *Macromolecules* **2010**, *43*, 6085
- ¹²³ Lai, Y. C.; Higashihara, T.; Hsu, J. C.; Ueda, M.; Chen, W. C. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2012**, *97*, 164
- ¹²⁴ Lobe, J. M.; Andrew, T. L.; Bulović, V.; Swager, T. M. *ACS Nano* **2012**, *6*, 3044
- ¹²⁵ Honda, S.; Ohkita, H.; Benten, H.; Ito, S. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6596
- ¹²⁶ Dastoor, P. C.; McNeill, C. R.; Frohne, H.; Foster, C. J.; Dean, B.; Fell, C. J.; Belcher, W. J.; Canipbell, W. M.; Officer, D. L.; Blake, I. M.; Thordarson, P.; Crossley, M. J.; Hush, N. S.; Reimers, J. R. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 15415
- ¹²⁷ Sharma, G. D.; Singh, S. P.; Roy, M. S.; Mikroyannidis, J. A. *Organic Electronics* **2012**, *13*, 1756
- ¹²⁸ Khlyabich, P. P.; Burkhart, B.; Thompson, B. C. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 9074
- ¹²⁹ Kim, H.; Shin, M.; Kim, Y. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 1620
- ¹³⁰ Suresh, P.; Balraju, P.; Sharma, G. D.; Mikroyannidis, J. A.; Stylianakis, M. M. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2009**, *1*, 1370
- ¹³¹ Campoy-Quiles, M.; Kanai, Y.; El-Basaty, A.; Sakai, H.; Murata, H. *Organic Electronics* **2009**, *10*, 1120
- ¹³² Khlyabich, P. P.; Burkhart, B.; Thompson, B. C. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 14534
- ¹³³ Chen, M. C.; Liaw, D. J.; Huang, Y. C.; Wu, H. Y.; Tai, Y. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2011**, *95*, 2621
- ¹³⁴ Li, N.; Machui, F.; Waller, D.; Koppe, M.; Brabec, C. J. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2011**, *95*, 3465
- ¹³⁵ Zhu, Z.; Hadjikyriacou, S.; Waller, D.; R., G. *Journal of Macromolecular Science, Part A—Pure and Applied Chemistry* **2004**, *41*, 1467
- ¹³⁶ Kim, H. J.; Han, A. R.; Cho, C.-H.; Kang, H.; Cho, H.-H.; Lee, M. Y.; Fréchet, J. M. J.; Oh, J. H.; Kim, B. J. *Chemistry of Materials* **2011**, *24*, 215
- ¹³⁷ Bundgaard, E.; Krebs, F. C. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2007**, *91*, 954
- ¹³⁸ Boudreault, P.-L. T.; Najari, A.; Leclerc, M. *Chemistry of Materials* **2010**, *23*, 456
- ¹³⁹ Hwang, I.; McNeill, C.R.; Greenham, N.C. *Synthetic Metals* **2014**, *189*, 63
- ¹⁴⁰ Inakazu, F.; Noma, Y.; Ogomi, Y.; Hayase, S. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 093304
- ¹⁴¹ Lee, K.; Park, S. W.; Ko, M. J.; Kim, K.; Park, N. G. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 665
- ¹⁴² Kroon, J. M.; Bakker, N. J.; Smit, H. J. P.; Liska, P.; Thampi, K. R.; Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Gratzel, M.; Hinsch, A.; Hore, S.; Wuerfel, U.; Sastrawan, R.; Durrant, J. R.; Palomares, E.; Pettersson, H.; Gruszecki, T.; Walter, J.; Skupien, K.; Tulloch, G. E. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **2007**, *15*, 1
- ¹⁴³ Ogura, R. Y.; Nakane, S.; Morooka, M.; Orihashi, M.; Suzuki, Y.; Noda, K. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 073308
- ¹⁴⁴ Honda, S.; Nogami, T.; Ohkita, H.; Benten, H.; Ito, S. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2009**, *1*, 804
- ¹⁴⁵ Yang, C.; Lee, J. K.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 5416
- ¹⁴⁶ Peet, J.; Kim, J. Y.; Coates, N. E.; Ma, W. L.; Moses, D.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C. *Nat Mater* **2007**, *6*, 497
- ¹⁴⁷ Guo, X.; Zhang, M.; Huo, L.; Cui, C.; Wu, Y.; Hou, J.; Li, Y. *Macromolecules* **2012**, *45*, 6930
- ¹⁴⁸ Di Nuzzo, D.; Aguirre, A.; Shahid, M.; Gevaerts, V. S.; Meskers, S. C. J.; Janssen, R. A. J. *Advanced Materials* **2010**, *22*, 4321
- ¹⁴⁹ Lai, Y.-C.; Higashihara, T.; Hsu, J.-C.; Ueda, M.; W.-C. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2012**, *97*, 164
- ¹⁵⁰ Lecover, R.; Williams, N.; Markovic, N.; Reich, D. H.; Naiman, D. Q.; Katz, H. E. *ACS Nano* **2012**, *6*, 2865
- ¹⁵¹ Liu, J.; Han, Y. *Polymer Bulletin* **2012**, *68*, 2145
- ¹⁵² Ferenczi, T. A. M.; Muller, C.; Bradley, D. D. C.; Smith, P.; Nelson, J.; Stingelin, N. *Advanced Materials* **2011**, *23*, 4093
- ¹⁵³ Jenkins, A.D.; Kratochvil, D.; Stepto, R.F.T.; Suter, U.W. *Pure & Appl. Chem.* **1996**, *12*, 2287
- ¹⁵⁴ Sperling, L.H., Interpenetrating Polymer Networks, in L.H. Sperling, D. Klemperer, L.A. Utracki, editors. *Advances in chemistry series* **1994**, *239*, 3
- ¹⁵⁵ Kim, Y., Kim, S., *Macromolecules* **1999**, *32*, 2334
- ¹⁵⁶ Sperling, L.H.; Mishra, V. *IPNs around the world: science and engineering*. New York: Wiley **1997**
- ¹⁵⁷ Miyaniishi, S.; Tajima, K.; Hashimoto, K. *Macromolecules* **2009**
- ¹⁵⁸ Cheng, Y.-J.; Hsieh, C.-H.; Li, P.-J.; Hsu, C.-S. *Advanced Functional Materials* **2011**, *21*, 1723
- ¹⁵⁹ Ma, B.; Kim, B. J.; Poulsen, D. A.; Pastine, S. J.; Fréchet, J. M. J. *Advanced Functional Materials* **2009**, *19*, 1024
- ¹⁶⁰ Lim, J.; Yang, H.; Paek, K.; Cho, C.-H.; Kim, S.; Bang, J.; Kim, B. J. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2011**, *49*, 3464
- ¹⁶¹ Yoo, M.; Kim, S.; Lim, J.-M.; Kramer, E. J.; Hawker, C. J.; Kim, B. J.; Bang, J. *Macromolecules* **2010**, *43*, 3570
- ¹⁶² Drees, M.; Hoppe, H.; Winder, C.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S.; Schwinger, W.; Schäffler, F.; Topf, C.; Scharber, M. C.; Zhu, Z.; Gaudiana, R. J. *Mater. Chem.* **2005**, *15*, 5158
- ¹⁶³ Kim, B. J.; Miyamoto, Y.; Ma, B.; Fréchet, J. M. J. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2273

- ¹⁶⁴ Hsieh, C.-H.; Cheng, Y.-J.; Li, P.-J.; Chen, C.-H.; Dubosc, M.; Liang, R.-M.; Hsu, C.-S. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 4887
- ¹⁶⁵ Khiev, S.; Derue, L.; Ayenew, G.; Medlej, H.; Brown, R.; Rubatat, L.; Hiorns, R.C.; Wantz G.; Dagron-Lartigau, C. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 4145
- ¹⁶⁶ Lin, Y.; Lim, J. A.; Wei, Q.; Mannsfeld, S. C. B.; Briseno, A. L.; Watkins, J. J. *Chemistry of Materials* **2012**, *24*, 622
- ¹⁶⁷ Elschner, A.; Kirchmeyer, S.; Lovenich, W.; Merker, U.; Reuter, K. *PEDOT: Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer* **2010**, CRC Press
- ¹⁶⁸ Wantz, G.; Hirsch, L.; Huby, N.; Vignau, L.; Silvain, J. F.; Barrière, A. S.; Parneix, J. P. *Thin Solid Films* **2005**, *485*, 247
- ¹⁶⁹ de Jong, M.P.; Simons, D.P.L.; Reijme, M.A.; van IJendoorn, L.J.; Denier van der Gon, A.W.; de Voigt, M.J.A.; Brongersma, H.H.; Gymer, R.W. *Synthetic Metals* **2000**, *110*, 1
- ¹⁷⁰ Havarea, A.K.; Cana, M.; Demica, S.; Kusb, M.; Icli, S. *Synthetic Metals* **2012**, *161*, 2734
- ¹⁷¹ Zhang, F.; Johansson, M.; Andersson, M.R.; Hummelen, J.C.; Inganäs, O. *Advanced Materials* **2002**, *14*, 662
- ¹⁷² Jönsson, S.K.M.; Birgersson, J.; Crispin, X.; Greczynski, G.; Osikowicz, W.; van der Gon, A.W.D.; Salaneck, W.R.; Fahlman, M. *Synthetic Metals* **2003**, *139*, 1
- ¹⁷³ Kim, J.Y.; Jung, J.H.; Lee, D.E.; Joo, J. *Synthetic Metals* **2002**, *126*, 311
- ¹⁷⁴ Ouyang, J.; Xu, Q.; Yang, Y.; Li, G.; Shinar, J. *Polymer* **2004**, *45*, 8443
- ¹⁷⁵ Ko, C.-J.; Lin, Y.-K.; Chen, F.-C.; Chu, C.-W. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 063509
- ¹⁷⁶ Fan, B.; Mei, X.; Ouyang, J. *Macromolecules* **2008**, *41*, 5971
- ¹⁷⁷ Xia, Y.; Ouyang, J. *J Mater Chem* **2011**, *21*, 4927
- ¹⁷⁸ Su, Z.; Wang, L.; Li, Y.; Zhao, H.; Chu, B.; Li, W. *Nanoscale Research Letters* **2012**, *7*, 465
- ¹⁷⁹ Kim, Y.; Ballatyne, A.M.; Nelson, J.; Bradley, D.D.C. *Org Electron* **2009**, *10*, 205
- ¹⁸⁰ Zhou, Y.; Yuan, Y.; Lian, J.; Zhang, J.; Pang, H.; Cao, L.; Zhou, X. *Chem Phys Lett* **2006**, *427*, 394
- ¹⁸¹ Xia, Y.; Zhang, H.; Ouyang, J. *J Mater Chem* **2010**, *20*, 9740

Chapitre II: Couche bloquante à base de PEDOT:PSS

Sommaire

I.	PARTIE EXPERIMENTALE : POLY(ETHYLENE GLYCOL) EN TANT QU'ADDITIF AU PEDOT:PSS.....	83
I.1.	<i>Choix de l'additif</i>	83
I.1.a.	Caractéristiques.....	83
I.1.b.	Stabilité thermique des constituants	85
I.1.c.	Propriétés optiques	86
I.2.	<i>Formation du réseau poly(éthylène glycol)</i>	87
I.2.a.	Sans amorceur	87
I.2.b.	Avec amorceur	88
I.3.	<i>Etude de la couche de PEDOT:PSS modifiée</i>	89
I.3.a.	Mélange PEDOT:PSS/PEGM.....	90
I.3.a.i	Aspect morphologique	90
I.3.a.ii	Propriétés optiques	92
I.3.a.iii	Propriétés photovoltaïques	92
I.3.b.	Mélange PEDOT:PSS/PEO.....	93
I.3.b.i	Propriétés conductrices.....	94
I.3.b.ii	Performances photovoltaïques	96
I.3.b.iii	Stabilité thermique des cellules.....	97
II.	CONCLUSION.....	98

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à améliorer les potentialités de la couche bloquante notamment en terme de stabilité tout en conservant ses propriétés de transparence, de conductivité et de rugosité. Nous proposons d'élaborer un semi-RIP à base de un poly(éthylène glycol) (PEG) et de PEDOT:PSS. Cette approche présente plusieurs intérêts : en diluant du PEDOT:PSS dans du PEG, d'une part (i) l'acidité du mélange sera réduite ce qui devrait conduire à une dégradation plus faible du matériau, d'autre part (ii) le mélange sera plus transparent et (iii) la polymérisation *in situ* va créer un réseau tridimensionnel dans lequel le matériau actif sera mieux protégé de toute agression « chimique » et inversement empêchera la diffusion du PEDOT:PSS pour des conditions en températures extrêmes.

I. Partie expérimentale : poly(éthylène glycol) en tant qu'additif au PEDOT:PSS

Nous avons vu dans le précédent chapitre qu'il existe beaucoup d'additifs au PEDOT:PSS qui modifient les propriétés de la couche après son dépôt. Notamment, Wang *et al.* ont travaillé sur l'ajout de poly(éthylène glycol) dans le PEDOT :PSS en vue d'améliorer les propriétés conductrices du film¹. En se basant sur leur publication, nous avons voulu intégrer le concept de réseau interpénétré de polymères (RIP) à la couche de PEDOT:PSS. Ainsi, la finalité du travail de cette partie est une amélioration de la conductivité du PEDOT:PSS combinée à une possible stabilité thermique et chimique qu'apporte l'architecture semi-RIP.

Cette partie se divise en plusieurs paragraphes. Dans un premier temps, nous caractériserons les différents partenaires de cette couche, puis nous déterminerons les conditions de réalisation de la couche pour enfin caractériser des cellules photovoltaïques avec ou sans modification.

I.1. Choix de l'additif

I.1.a. Caractéristiques

L'additif poly(éthylène glycol) améliore les propriétés conductrices de la couche de PEDOT:PSS comme l'ont décrit Wang *et al.* En effet, ils ont fait l'étude de l'amélioration de la couche de PEDOT:PSS avec des PEG de différentes masses molaires et avec différentes concentrations. La

Figure II-42 donne les conductivités mesurées pour des films ayant une épaisseur de 30-50µm séchés 24h à 70°C.

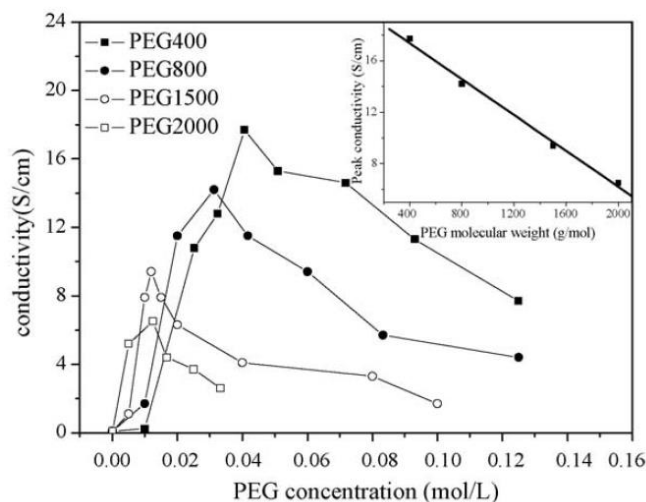


Figure II-42 : Influence de la concentration et de la masse molaire du PEG sur des films de PEDOT:PSS¹

La Figure II-42 montre l'influence de la concentration et de la masse molaire du PEG sur la conductivité électronique du PEDOT:PSS. Plus la masse molaire est faible, plus la conductivité est grande. L'intensité maximale en conductivité se situe pour une concentration entre 0,015 et 0,040 mol.L⁻¹ en fonction de la masse molaire du PEG. La meilleure conductivité relevée est celle de 17,7 S/cm pour une concentration de $4,06 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ de PEG à 400 g.mol⁻¹.

L'objectif de ce travail de thèse est d'augmenter la stabilité des cellules photovoltaïques dans le temps. C'est pourquoi, en introduisant la notion de RIP à la problématique d'amélioration de la conductivité électronique de la couche tampon de PEDOT:PSS, il a été nécessaire d'avoir des groupements terminaux au PEG afin de disposer d'additifs qui peuvent jouer le rôle de précurseurs d'un réseau tridimensionnel. La synthèse d'un réseau de polymère par voie radicalaire implique une combinaison de polymérisation et de réticulation. Cette dernière est possible si des monomères, avec deux ou plusieurs doubles liaisons par molécule, sont présents². Ils sont communément nommés réticulants. Les réseaux de polymère ont l'avantage d'être insolubles et stables en température. Le méthacrylate de poly(éthylène glycol) (PEGM ; Mn=475 g.mol⁻¹), comme monomère monofonctionnel et le diméthacrylate de poly(éthylène glycol) (PEGDM ; Mn=550 g.mol⁻¹) comme monomère difonctionnel ont été envisagés comme les précurseurs du réseau polyoxyde d'éthylène (PEO). Ceux-ci sont les PEG fonctionnalisés ayant des masses molaires relativement proches de 400 g.mol⁻¹ pour rester en adéquation avec le PEG utilisé par Wang *et al.* De plus, la concentration totale du mélange méthacrylique sera proche de celle utilisée par Wang à savoir $4 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

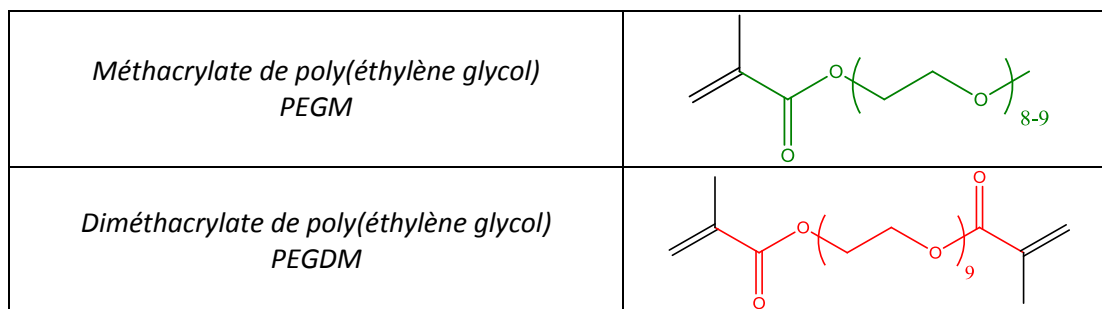


Figure II-43 : Structure chimique du PEGM et du PEGDM

Remarque : Le poly(éthylène glycol) et le poly(oxyde d'éthylène) correspondent à un polymère ayant le même motif. Cependant, le nom de poly(éthylène glycol) est utilisé pour des « petites » chaînes, et au-delà de 20 000 g.mol⁻¹ celui de poly(oxyde d'éthylène) est privilégié.

I.1.b. Stabilité thermique des constituants

Pour connaître les limites thermiques du système, une analyse thermogravimétrique des différents composés a été réalisée (Figure II-44). Le protocole d'élaboration de dispositifs photovoltaïques nécessitant une étape de recuit du PEDOT:PSS ($T = 150^{\circ}\text{C}$), la température de dégradation des différents additifs ne doit pas inférieure à cette température.

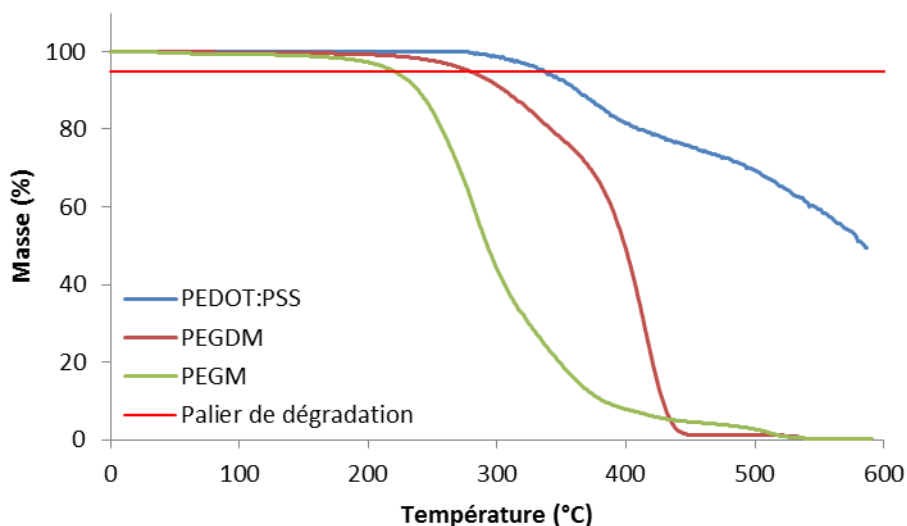


Figure II-44 : Analyses thermogravimétriques du PEDOT:PSS, PEGM et PEGDM

Lors d'une analyse de TGA, il est considéré que la température de dégradation correspond à une perte de 5% de la masse initiale. La Figure II-44 présente les analyses TGA du PEDOT:PSS, PEGM et PEGDM. Le PEGM se dégrade à une température de 220°C, le PEGDM à 274°C, le PEDOT:PSS quant à

lui, se dégrade à partir de 334°C. Ces températures relativement élevées permettent une large gamme de température de travail et surtout de les envisager pour l'application photovoltaïque organique où les recuits sont au maximum égaux à 150°C environ.

I.1.c. Propriétés optiques

Un des avantages que peut apporter l'ajout de poly(éthylène glycol) est une transparence accrue de la couche de PEDOT:PSS. En effet, la dispersion de PEDOT:PSS étant bleu foncée (1,2% massique), il est nécessaire de déposer une très fine couche de 50 nm pour obtenir une relative transparence dans le visible. Les PEGM et PEGDM sont transparents à l'œil nu, il est tout de même nécessaire de vérifier leur absorbance grâce à un spectre UV-visible.

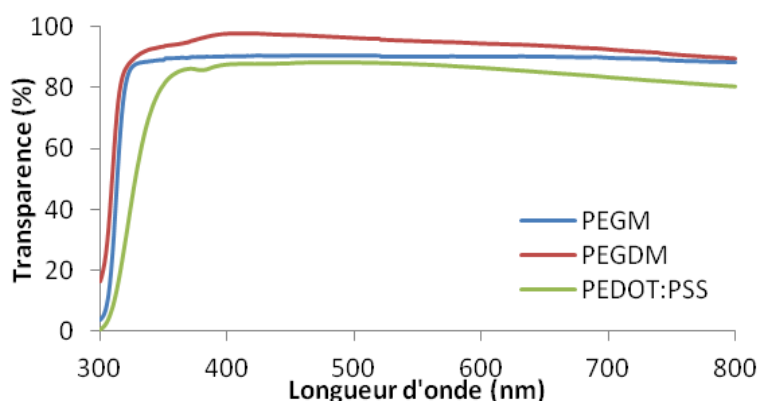


Figure II-45 : Spectre UV-visible des polymères PEGM, PEGDM et PEDOT:PSS (50nm)

Les absorbances du PEGM et du PEGDM mènent à des valeurs de transparence reportées dans le Tableau II-3:

Transparence	400 nm	600 nm	800 nm
PEGM	90%	90%	88%
PEGDM	94%	92%	89%
PEDOT:PSS	88%	86%	81%

Tableau II-3: Valeurs de transparence du PEGM et PEGDM dans le visible

Les absorbances du PEGM et du PEGDM sont quasiment égales. Le PEDOT:PSS possède une plus faible transparence. Par leur transparence, l'ajout de PEGM et de PEGDM à la suspension de PEDOT:PSS devrait permettre d'améliorer la transparence de la couche bloquante d'électrons.

I.2. Formation du réseau poly(éthylène glycol)

I.2.a. Sans amorceur

Dans un premier temps, la formation d'un réseau PEO a été envisagée sans amorceur. En effet, les cellules photovoltaïques sont des dispositifs technologiques qui possèdent plusieurs facteurs de dégradation. Il serait donc plus facile de maîtriser leur stabilité en limitant le nombre de composés introduit.

Tout d'abord, un mélange PEGM:PEGDM (50:50) en masse a été étudié en atmosphère contrôlée (Argon). Nous avons choisi cette stœchiométrie pour avoir un réseau qui ne soit pas trop dense pour éviter une ségrégation de phase entre les chaînes de PEDOT et de PSS. La température de polymérisation est dépendante à la fois de la longueur de la chaîne et du nombre de groupements réactifs en présence dans le mélange. Une analyse en calorimétrie différentielle (DSC) en rampe de température est alors réalisée pour connaître la température à laquelle il serait possible de faire une polymérisation auto-amorcée (Figure II-46).

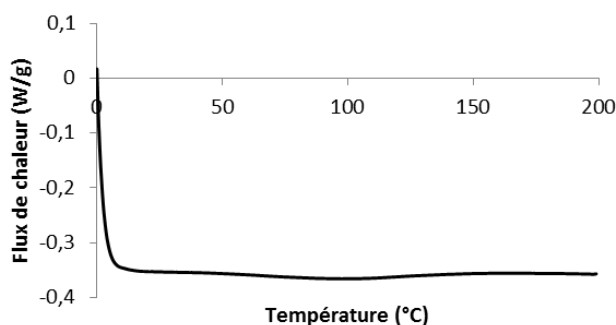


Figure II-46 : Analyse DSC d'un mélange PEGM:PEGDM en proportions 50:50 massique, en rampe de température 10°C/min sous argon

La Figure II-46 ne montre pas d'exotherme de polymérisation pour une rampe de 10°C/min de 0 à 200°C traduisant une absence de réaction des deux polymères entre eux. Notons, que compte tenu de la température de dégradation du PEGM (219°C) nous n'avons pas poursuivi l'analyse au-delà de 200°C. Parallèlement, nous avons tenté d'élaborer un film autosupporté de PEGM:PEGDM (50:50). Un essai de polymérisation entre plaques de verre en absence d'amorceur selon la Figure II-47 a donc été entrepris.

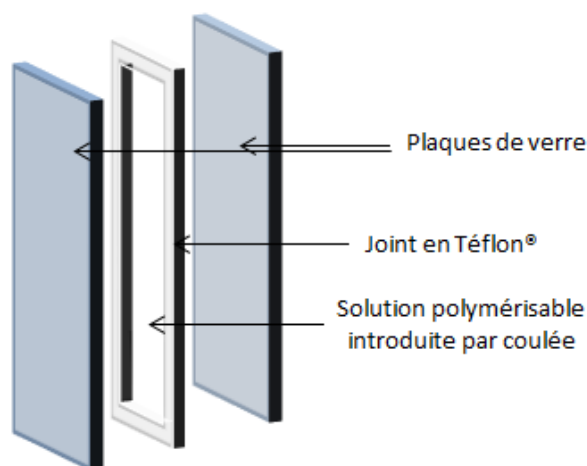


Figure II-47: Schéma du mode opératoire de réticulation en film mince avec un joint espaceur en Téflon® de 500µm

Le mélange 50:50 en masse est réalisé puis dégazé en présence d'argon avant d'être coulé entre les 2 plaques. Pour se rapprocher des conditions de recuit d'une couche de PEDOT:PSS, la température de 150°C a été choisie. Après 3 heures à 150°C, le mélange est toujours liquide traduisant l'absence d'amorçage et donc de polymérisation dans ces conditions. Il n'est donc pas envisageable d'avoir une polymérisation du mélange de monomères en absence d'un amorceur radicalaire.

I.2.b. Avec amorceur

Pour la suite de nos travaux, nous avons choisi comme amorceur thermique, le 2,2'-Azobis-isobutyronitrile (AIBN). Le programme thermique utilisé en présence d'AIBN est de 45 minutes à 70°C puis 15 minutes à 150°C. En effet, le temps de demi-vie de l'AIBN à 70°C est de 4,8h³(Figure II-48), ce qui laisse supposer que la température de 150°C sera suffisante pour que tous les méthacrylates aient réagi pour former le réseau ($t_{1/2}=3,3$ s à 150°C).

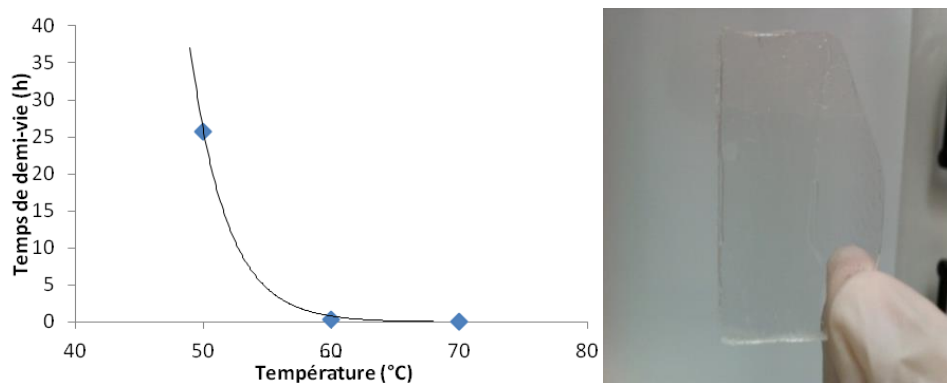


Figure II-48: Temps de demi-vie de l'AIBN utilisé en masse dans une solution de méthacrylate, en fonction de la température appliquée³ (à gauche) et film autosupporté obtenu avec ajout de 2% d'AIBN dans le mélange PEGM:PEGDM (50:50) (à droite)

Le pallier thermique à 150°C permet à la fois de rendre totale la polymérisation du mélange mais aussi d'assurer un recuit au PEDOT pour une meilleure structuration. Sur la figure à droite, une photographie d'un réseau PEO polymérisé à partir d'un mélange PEGM:PEGDM 50:50 a été réalisé. Le matériau obtenu est transparent, ce qui montre une absence de cristallisation : il est amorphe. La présence d'une cristallisation rendrait le matériau opaque et donc inadapté pour l'application photovoltaïque.

I.3. Etude de la couche de PEDOT:PSS modifiée

L'équipe du professeur J.L. Gardette^{4, 5, 6} a montré que le PEO se dégrade lors d'un vieillissement thermique à 50°C en présence de O₂. Les auteurs ont démontré que des radicaux hydroxyles peuvent être générés par les chaînes PEO, suivant le mécanisme décrit sur la Figure II-49. D'après ce mécanisme, l'hydrogène labile en position α de l'oxygène est libéré sous l'effet de la température en créant un site radicalaire. Une molécule d'oxygène vient se fixer sur ce site et former un radical peroxyde. La présence de ce radical peroxyde va induire une rupture de la chaîne de PEO en libérant des radicaux hydroxyles.

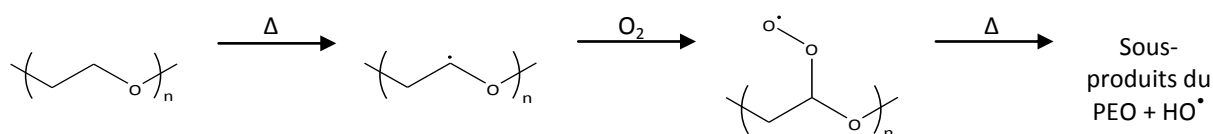


Figure II-49 : Schéma de la dégradation du PEO en présence d'oxygène, sous l'effet de la chaleur

Par la suite, les radicaux hydroxyles générés réagissent avec l'atome de soufre présent dans le PEDOT^{7, 8, 9,10}. Ceci entraîne la formation de fonctions sulfones (R₁-SO₂-R₂) et l'ouverture du cycle aromatique avec la scission des chaînes de PEDOT, d'où la perte des propriétés des dispositifs utilisant du PEDOT combiné avec un réseau PEO.

Cependant, en connaissant la dégradation possible du PEO présent dans la couche de PEDOT:PSS, l'utilisation de celui-ci reste possible car la couche bloquante d'électrons est d'épaisseur minimale et n'est pas directement en contact avec l'air et donc l'oxygène. En effet, dans les dispositifs que nous utilisons, la couche de PEDOT:PSS est l'une des premières déposées et donc l'une des mieux protégées par la succession des différentes couches nécessaires au dispositif. Il faut aussi rappeler que dans un module complet, la présence d'une couche barrière encapsulante permet de finaliser le système et ainsi isoler celui-ci de l'air ambiant.

Pour connaître la réelle influence du réseau PEO sur la couche de PEDOT:PSS, nous nous sommes intéressés à élaborer une couche bloquante à base de PEDOT:PSS avec soit un polymère « additif » (à

partir du PEGM seul), soit un polymère réticulé (à partir du PEGM et PEGDM). Concernant la préparation du film, le mélange est réalisé en solution aqueuse puis déposé en couche mince (par spin-coating) sur un support rigide verre ou ITO.

I.3.a. Mélange PEDOT:PSS/PEGM

I.3.a.i Aspect morphologique

Le PEGM est ajouté seul à la solution de PEDOT:PSS à hauteur de 30% massique par rapport au PEDOT:PSS, ce taux correspond à la concentration de $4.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ déterminée par l'équipe de Wang¹. Il n'y a pas d'amorceur thermique dans le mélange, car la formation d'un réseau tridimensionnel n'est pas recherché à ce stade, mais le traitement thermique reste le même : 45 minutes à 70°C puis 15 minutes à 150°C. Après s'être assuré que le procédé de spin-coat menait bien à une couche de PEDOT:PSS/PEGM de la même épaisseur que celle de PEDOT:PSS simple, des clichés en microscopie optique ont été réalisés.

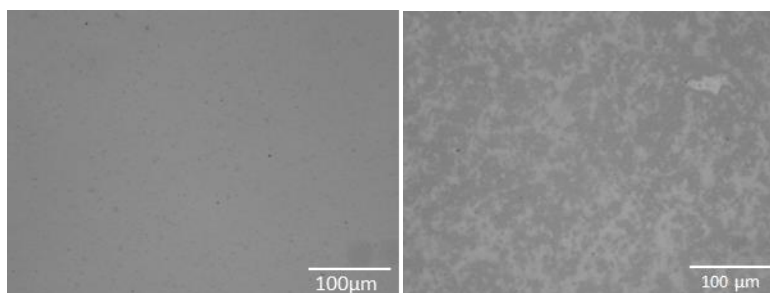


Figure II-50 : Microscopie optique d'une couche de PEDOT:PSS simple (à gauche) et d'une couche modifiée par du PEGM après recuit (à droite)

La Figure II-50 présente une image de microscopie optique d'une couche de PEDOT:PSS:30%PEGM après traitement thermique. Cette couche contient beaucoup moins de grains (voire pas du tout) en comparaison à une couche de PEDOT:PSS non modifiée. Elle montre aussi deux phases distinctes certainement de PEDOT:PSS et de PEGM, la phase la plus claire serait le PEGM. Wang *et al.* avaient émis l'hypothèse que le poly(éthylène glycol) s'insérait entre les chaînes de PEDOT et de PSS, diminuant ainsi leurs interactions interchaînes et favorisant une conduction électrique au travers du matériau. Sur le cliché de microscopie, il est visible que le mélange est beaucoup moins intime que ce que l'équipe de Wang a décrit. Pour vérifier si le mélange est modifié à une échelle plus petite malgré tout, des images de microscopie à force atomique (AFM) ont été réalisées (Figure II-51).

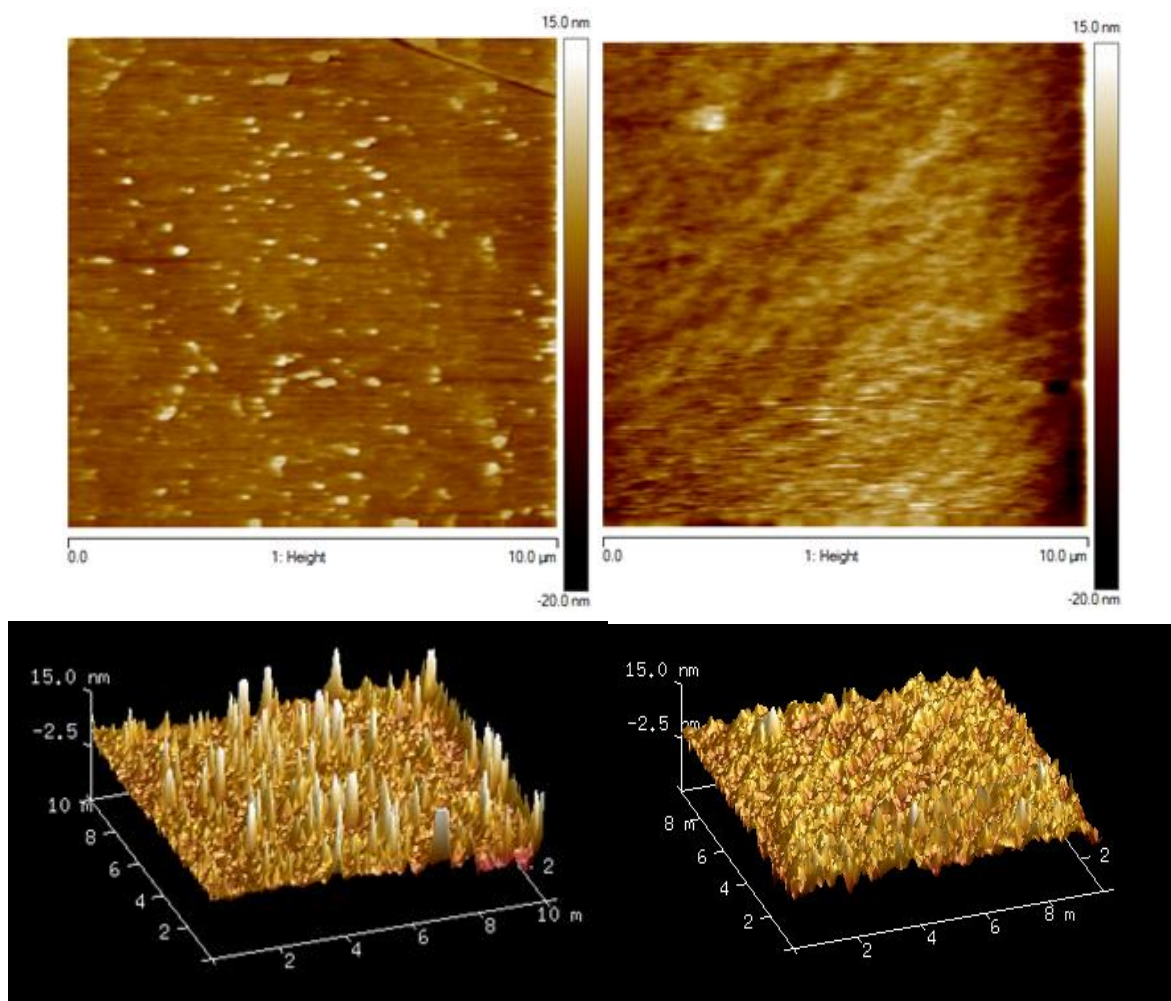


Figure II-51: Images AFM en 2 et 3D des dépôts de 10x10 µm de PEDOT:PSS (à gauche) et de PEDOT:PSS:PEGM (à droite) après recuit

Ces images d'AFM présentent les dépôts sur 10µm avec échelle des couleurs équivalentes pour les 2 images. Les deux dépôts ont été réalisés dans les mêmes conditions de préparation (filtration, sonication de la solution de PEDOT:PSS, traitement du substrat avant dépôt, recuit). Les images reportées sont représentatives des couches (la même tendance s'observe à différents emplacements sur les dépôts). Le dépôt de PEDOT:PSS possède une surface rugueuse avec des grains larges d'une centaine de nanomètres et d'une hauteur maximale de 15 nm. Comme illustré par la Figure II-51 sur les images en 3D, le dépôt de PEDOT:PSS modifié par du PEGM apparaît plus homogène que celui non modifié : les grains ont disparus. Ceci est en accord avec les résultats de Wang *et al.* bien que l'additif employé dans cette étude possède une fonction méthacrylate. Ces derniers observent également par microscopie AFM un aplanissement de la couche de PEDOT:PSS lorsque celle-ci est modifiée par du PEG. Ils supposent que la présence du PEG affaiblit l'interaction électrostatique entre les chaînes de PEDOT et de PSS.

I.3.a.ii Propriétés optiques

L'introduction de PEGM dans la couche de PEDOT:PSS ne modifie pas les propriétés optiques de la couche. La Figure II-52 montre les spectres UV-visible de couches de mêmes épaisseurs de PEDOT:PSS et de PEDOT:PSS:PEGM après recuit.

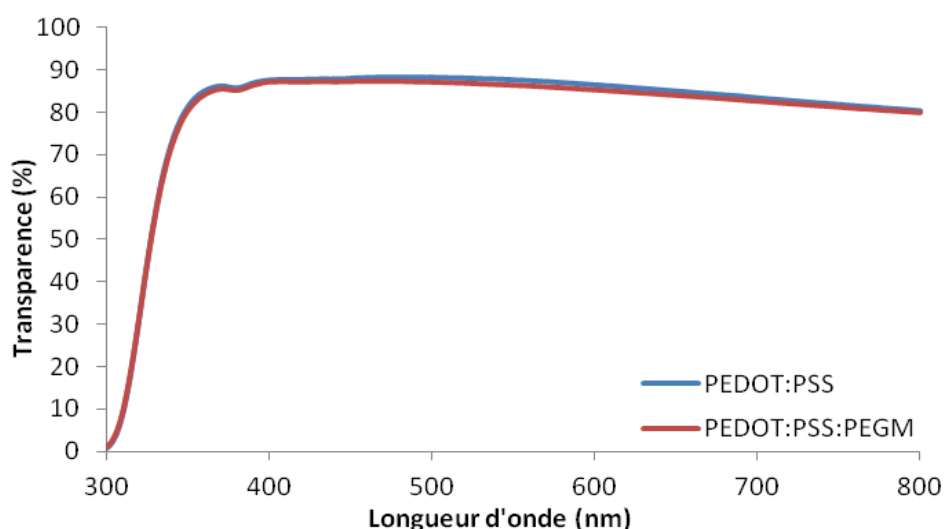


Figure II-52: Spectre UV-visible d'une couche de PEDOT:PSS et d'une couche de PEDOT:PSS:PEGM

Il s'avère que les 2 courbes se superposent dans cette gamme spectrale allant de 300 à 800 nm. Le PEGM n'améliore donc pas spécifiquement la transparence du PEDOT:PSS par effet de dilution, mais il ne la diminue pas non plus.

I.3.a.iii Propriétés photovoltaïques

Les performances photovoltaïques des cellules présentées avec additifs dans la couche active représentent une tendance et sont moyennées sur une dizaine de pixels en excluant les dispositifs de rendement très faible ou nul. Cependant, les références (c'est-à-dire sans ajout d'additif) ont été réalisées systématiquement en parallèle et dans les mêmes conditions afin que l'analyse soit la plus pertinente possible.

	$J_{sc} / \text{mA.cm}^{-2}$	V_{oc} / V	FF / %	$\eta / \%$
Sans PEGM	12,9±1,8	0,50±0,07	35±3	2,00±0,66
Avec PEGM	12,5±1,9	0,47±0,05	40±3	2,41±0,41

Tableau II-4: Valeurs des caractéristiques photovoltaïques de cellules avec ou sans PEGM dans la couche de PEDOT:PSS

Les caractéristiques photovoltaïques avec ou sans PEGM non polymérisé dans la couche de PEDOT:PSS sont relativement comparables (Tableau II-4). La densité de courant est similaire dans les deux cas, et les différences photovoltaïques apparaissent au niveau du facteur de forme ainsi que de la tension de circuit ouvert. La V_{oc} est légèrement meilleure pour une cellule sans PEGM. Ceci peut s'expliquer par la présence de défauts dans la couche active à base de PEGM, modifiant probablement légèrement les positions relatives des HOMO et LUMO de l'accepteur et donneur de la couche active. Ces défauts sont des sites de recombinaison pour les charges formées dans la couche active. En ce qui concerne le facteur de forme, il est sensiblement amélioré dans le cas d'une cellule avec PEGM.

Sur la Figure II-53 sont reportées les courbes $I(V)$ photovoltaïques de 2 cellules.

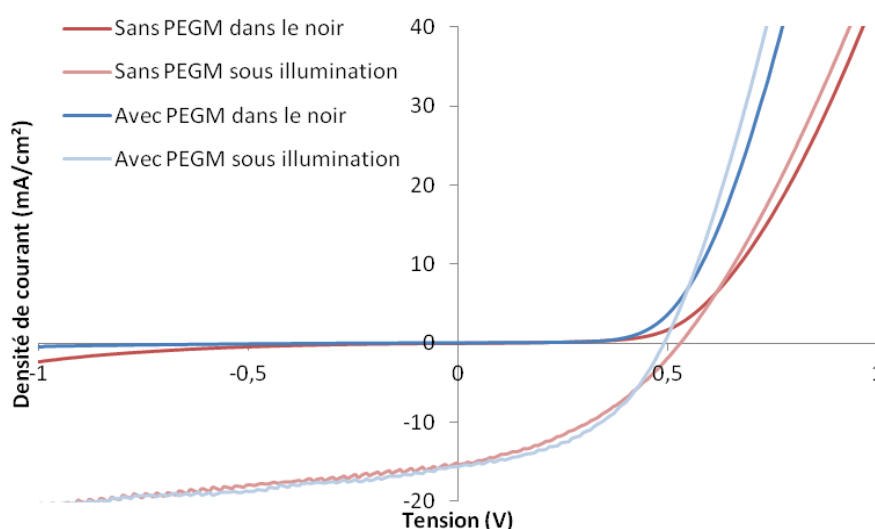


Figure II-53: Caractéristiques $I(V)$ d'une cellule photovoltaïque sans PEGM (rouge) et avec PEGM (bleu)

La tendance du facteur de forme s'observe par la pente $I(V)$ après son redressement, plus la pente est élevée, plus le FF sera grand. La cellule avec PEGM possède un effet redresseur de diode plus important caractérisant une meilleure interface.

I.3.b. Mélange PEDOT:PSS/PEO

Les caractéristiques morphologiques et photovoltaïques étant déterminées en ce qui concerne le PEDOT:PSS modifié par du PEGM, l'étude de cette couche contenant le réseau PEO est maintenant entreprise. Dans cette partie, les couches de PEDOT:PSS modifiées par un réseau PEO sont obtenues par polymérisation d'un mélange 50:50 de PEGM:PEGDM avec 2% massique d'AIBN.

Le pourcentage d'AIBN a fait l'objet d'une étude qui ne sera pas détaillée. La proportion de 2% a été déterminée comme étant optimale au vu d'analyse de fractions solubles des matériaux réalisés. Le traitement thermique est de 45 min à 70°C puis 15 min à 150°C.

I.3.b.i Propriétés conductrices

Tout d'abord, nous avons voulu connaître l'évolution de la conductivité électrique du film mince après modification par le PEO. Pour cela, la mesure par conductimétrie à 4 pointes a été utilisée. Elle consiste en 4 pointes alignées et équidistantes dont la distance entre chaque pointe est faible par rapport aux dimensions de l'échantillon (Figure II-54).

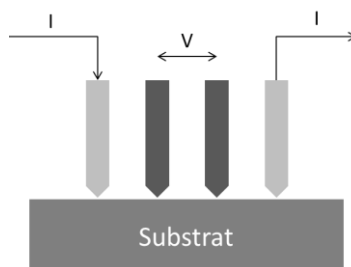


Figure II-54: Schéma d'un dispositif 4 pointes

Un courant est appliqué entre les pointes externes et la différence de potentiel est lue entre les pointes internes.

La conductivité électrique σ est donnée par la relation :

$$\sigma = \frac{V}{I} \times \frac{\pi}{\ln 2} \times \frac{1}{e}$$

où V la différence de potentiel mesurée, I la tension appliquée et e l'épaisseur du film mince. Les valeurs mesurées par cette méthode donnent des valeurs de conductivité électrique suivantes :

PEDOT:PSS	$\sigma=13,6 \text{ S.cm}^{-1}$
PEDOT:PSS:PEGM:PEGDM (50:50) non polymérisé	$\sigma=28,3 \text{ S.cm}^{-1}$
PEDOT:PSS:PEO après polymérisation à 150°C	$\sigma=19,9 \text{ S.cm}^{-1}$

Les valeurs de conductivité ont été mesurées sur des couches de même épaisseur et restent du même ordre de grandeur. Le mélange de PEGM:PEGDM joue un rôle d'additif sachant que les groupements méthacrylate n'ont pas polymérisé. La valeur de conductivité de cette couche sert donc de point de comparaison. Le mélange non polymérisé de monomères améliore légèrement la conductivité électronique, après polymérisation le gain est plus modeste.

Pour savoir si la modification du PEDOT:PSS par du PEO altère de manière différente l'ITO que le PEDOT:PSS seul, des mesures de résistances selon le schéma de la Figure II-55 ont été réalisées.

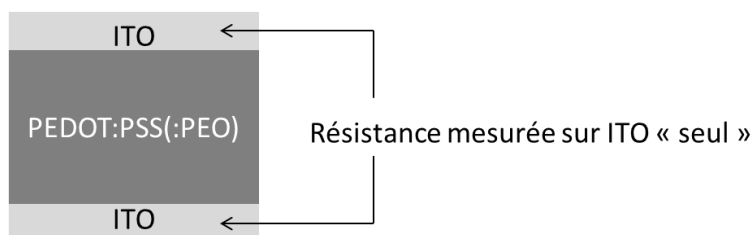


Figure II-55 : Schéma de la prise de mesure de la résistance de l'ITO avec la couche de PEDOT:PSS : vue du dessus

Les mesures de résistance ont été faites sur l'ITO même avec une couche de PEDOT:PSS entre les bornes. Il a été montré que l'acidité du PEDOT:PSS pouvait dégrader plus rapidement l'ITO et donc l'interface ITO/PEDOT:PSS s'en trouve détériorée. Sur la Figure II-56 sont reportées les mesures de résistance pour un vieillissement de 2 mois du substrat à température et atmosphère ambiantes.

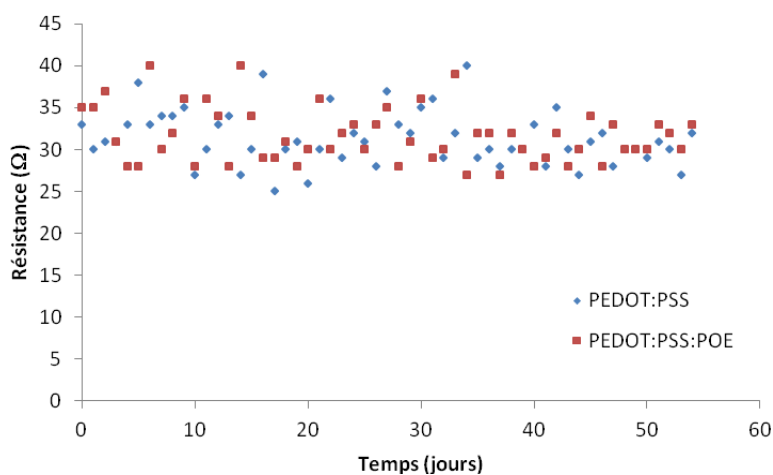


Figure II-56: Influence de la modification de la couche de PEDOT:PSS par du PEO sur la résistance ohmique dans le temps à température ambiante

Cette figure présente un nuage de valeurs moyennées. Chaque mesure a été réalisée 10 fois. Il n'y a pas eu d'évolution de la résistance dans la gamme de temps étudiée que ce soit au niveau des substrats avec PEDOT:PSS ou avec PEDOT:PSS:PEO.

I.3.b.ii Performances photovoltaïques

En ce qui concerne les performances en cellules photovoltaïques, une étude a été réalisée sur des cellules dont la couche bloquante de PEDOT:PSS a été modifiée ou non. Toutes les cellules ont subi le même traitement thermique à savoir 45 minutes à 70°C puis 15 minutes à 150°C pour pouvoir être comparées. Les valeurs moyennées de 4 cellules (contenant 2 pixels) sont reportées dans le Tableau II-5.

PEDOT:PSS	$J_{sc} / \text{mA.cm}^{-2}$	V_{oc} / V	FF / %	$\eta / \%$
Sans PEO	12,1±1,9	0,57±0,01	35±3	2,43±0,24
Avec PEO	13,3±1,8	0,55±0,01	40±2	2,93±0,56

Tableau II-5: Performances photovoltaïques avec ou sans PEO (mélange de PEGM:PEGDM 50:50 et 2% massique d'AIBN après recuit)

Comme observé lors de l'étude avec ou sans PEGM, la V_{oc} d'une cellule référence sans modification de la couche de PEDOT:PSS semble être meilleure. Toutefois, Les différentes caractéristiques mènent à un rendement relativement meilleur pour une cellule avec PEO dans la couche de PEDOT:PSS (facteur de forme et photocourant plus élevés). De plus, les courbes $I(V)$ (Figure II-57), nous renseignent sur les résistances série R_s et shunt R_{sh} du dispositif.

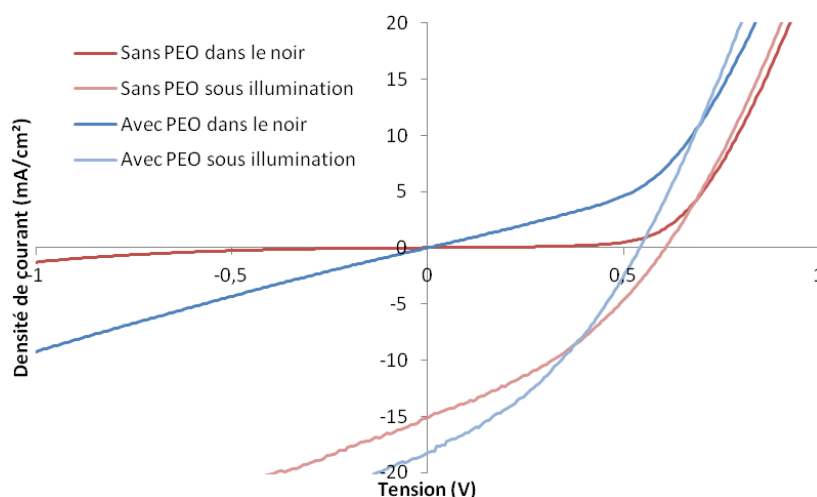


Figure II-57 : Caractéristiques $I(V)$ de cellule photovoltaïque sans PEO (rouge) et avec PEO (bleu)

Sur la Figure II-57 sont représentées les caractéristiques $I(V)$ d'une cellule photovoltaïque avec ou sans PEO dans la couche de PEDOT:PSS. La pente à l'origine est de 11,47 $\text{mA.cm}^{-2}.\text{V}^{-1}$ pour une cellule sans PEO sous illumination contre 13,07 $\text{mA.cm}^{-2}.\text{V}^{-1}$ pour une cellule avec PEO. De même, à l'obscurité, l'effet redresseur est beaucoup plus marqué avec la cellule sans PEO qui a une pente de

0,85 contre 8,92 mA.cm⁻².V⁻¹ pour la cellule modifiée. Lors de la modification par du PEO, la résistance shunt (qui est associée à la recombinaison des charges et aux effets de bords) diminue ce qui se traduit par une pente à l'origine plus importante. La modification par un réseau de PEO améliore donc les caractéristiques photovoltaïques

1.3.b.iii Stabilité thermique des cellules

Les cellules ont ensuite subi un vieillissement à température ambiante sous atmosphère contrôlée et dans le noir. En effet, le dépôt de la couche de PEDOT:PSS sur l'ITO va, au fil du temps, mener à la dégradation de l'interface ITO/PEDOT:PSS et donc diminuera la collecte des charges. Une des explications de cette dégradation est l'acidité du PEDOT:PSS, et c'est en quoi l'introduction d'un réseau isolant au sein de cette couche peut permettre d'améliorer la stabilité de la cellule photovoltaïque. Bien que l'étude préliminaire du vieillissement d'une couche de PEDOT:PSS(:PEO) n'ait pas affecté la couche d'ITO, il reste possible que sous l'action d'un éclaircissement le processus de dégradation du PEO soit accéléré.

Le vieillissement des différentes cellules s'est fait sur une durée de 2 mois environ, sur les cellules références PEDOT:PSS et sur les cellules PEDOT:PSS:PEO. A noter que les mesures, comme toutes les mesures de caractéristiques I(V) de ce manuscrit, ont été faites à l'air libre.

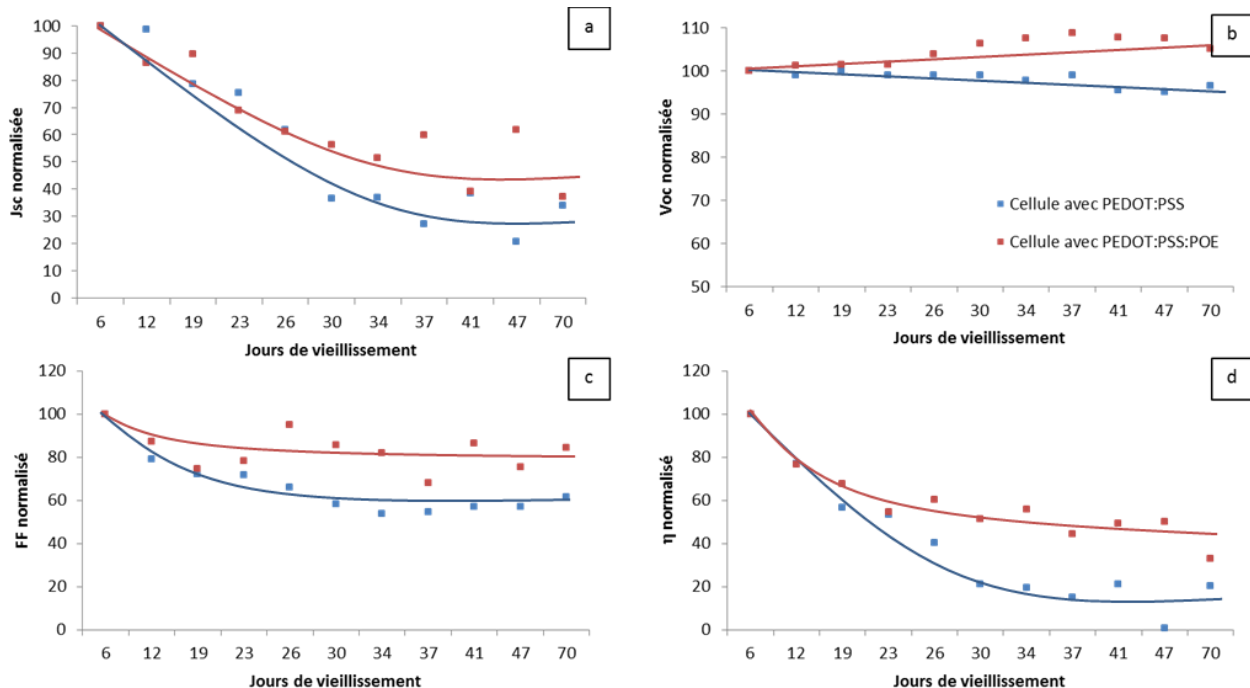


Figure II-58: Performances photovoltaïques normalisées de cellules avec PEDOT:PSS et PEDOT:PSS:PEO, densité de courant (a), courant de circuit ouvert (b), facteur de forme (c) et rendement (d)

Les différents paramètres photovoltaïques normalisés des cellules sont reportés sur la Figure II-58. La V_{oc} évolue de façon stable pendant les 2 mois pour les 2 mélanges. En revanche, la J_{sc} diminue de façon analogue pour la cellule référence et la cellule modifiée, passant de 100 à 35% environ en 70 jours de vieillissement. Quant au facteur de forme, il diminue à la même vitesse jusqu'à environ 20 jours, puis pour la cellule modifiée ce facteur va décroître moins vite que la référence. Tous ces paramètres mis ensemble mènent à un rendement qui décroît moins rapidement dans le cas d'une cellule modifiée par du PEO que dans celui d'une cellule normale. S'il faut nuancer ces constatations, car ces différentes performances restent du même ordre de grandeur, l'amélioration des performances et notamment du rendement restent tout de même des résultats encourageant.

II. Conclusion

Dans ce deuxième chapitre, l'étude de l'amélioration de la couche bloquante d'électrons que constitue la couche de PEDOT:PSS au sein d'une cellule photovoltaïque de structure standard a été réalisée. Nos travaux se sont plus particulièrement basés sur une modification par du poly(éthylène glycol), qui laisse supposer une conductivité supérieure comme l'ont décrits les travaux de Wang *et al.*¹

Tout comme pour les solvants décrits dans le chapitre I, les chaînes de PEGM et PEGDM initiales ont pu s'insérer entre les chaînes de PEDOT et de PSS. L'interaction coulombienne est alors diminuée, et la conductivité est améliorée. En formant le réseau de poly(oxyde d'éthylène), l'hypothèse serait que les chaînes polymères ne se soient pas beaucoup déplacées et que l'effet écran aurait été conservé, tout en apportant un caractère de stabilité morphologique par la formation d'un réseau tridimensionnel. Il a été vu que l'insertion d'un réseau PEO apportait une amélioration de la conductivité électronique, entraînant de légères meilleures performances photovoltaïques, mais surtout une tendance à un vieillissement plus lent qu'une cellule référence.

Ces résultats restent très encourageants quant à une durée de vie allongée d'une cellule. En perspective, il serait intéressant de poursuivre l'étude du vieillissement d'une cellule de façon prolongée pour vérifier la dégradation de l'interface PEDOT:PSS/ITO par l'acidité de cette couche tampon et voir l'influence que peut apporter la présence du PEO. Il est également nécessaire de comprendre l'effet stabilisant du réseau PEO sur la durée de vie des dispositifs photovoltaïques.

Une étude sur l'effet de la variation de proportion de PEGM:PEGDM est aussi envisageable. Une évolution du réseau vers une forme moins dense pourrait influencer la structure du PEDOT:PSS, ainsi que des chaînes les unes par rapport aux autres et donc la conductivité du matériau.

Références bibliographiques

-
- ¹ Wang, T.; Qi, Y.; Xu, J.; Hu, X.; Chen, P. *Applied Surface Science* **2005**, 250, 188
- ² Odian, G. *Principles of Polymerization*, Fourth Edition. John Wiley & Sons, Inc. **2004**, III 198
- ³ Brandrup, J.; Immergut, E.H.; Grulke, E.A. *Polymer Handbook 4th ed.* New-York **1999**, II 3
- ⁴ Fraisse, F.; Morlat-Therias, S.; Gardette, J.-L.; Nedelec, J.-M.; Baba, M. *Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 30, 14678
- ⁵ Morlat, S.; Gardette, J.-L. *Polymer*, **2001**, 42, 6071
- ⁶ Morlat, S.; Gardette, J.-L. *Polymer*, **2003**, 44, 7891
- ⁷ Verge, P.; Vidal, F.; Aubert, P.H.; Beouch, L.; Tran-Van, F.; Goubard, F.; Teyssié, D.; Chevrot, C. *European Polymer Journal*, **2008**, 44, 3864
- ⁸ Barnes, I.; Becker, K.H.; Patroescu, I. *Atmosph.env.*, **1996**, 30, 1805
- ⁹ Patroescu, I.V.; Barnes, I.; Becker, K.H.; Mihalopoulos, M. *Atmosph.env.*, **1999**, 33, 25
- ¹⁰ Barsch, U.; Beck, F. *Electrochimica Acta*, **1996** 41, 1761

Chapitre III: Etude de la couche active
modifiée par un réseau
polyméthacrylate d'alkyle

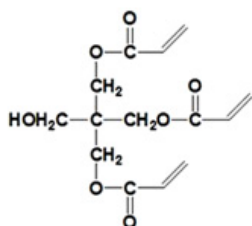
SOMMAIRE

I.	INTRODUCTION.....	105
II.	RESEAUX A BASE DE METHACRYLATE D'ALKYLE.....	108
II.1.	<i>Cinétique de la formation des réseaux simples polyméthacrylate d'alkyle par DSC et par FTIR ...</i>	108
II.1.a.	Rôle de l'amorceur	108
II.1.b.	Formation du réseau polyméthacrylate d'alkyle	109
II.2.	<i>Caractérisations des réseaux polyméthacrylate d'alkyle</i>	113
II.2.a.	Mesure des fractions solubles par extraction solide/liquide.....	114
II.2.b.	Caractérisations thermiques et thermomécaniques des réseaux obtenus	115
II.3.	<i>Incorporation de PCBM dans les réseaux polyméthacrylate d'alkyle.....</i>	121
III.	ETUDE DE LA COUCHE ACTIVE MODIFIEE.....	126
III.1.	<i>Structuration du mélange P3HT:PCBM en présence de méthacrylates d'alkyle</i>	126
III.1.a.	Sans traitement thermique	126
III.1.b.	Avec traitement thermique	128
III.2.	<i>Etude du vieillissement thermique</i>	131
III.2.a.	Influence de la couche de PEDOT:PSS sur le vieillissement	131
III.2.b.	Influence de la proportion de mélange méthacrylate dans les couches actives	132
III.3.	<i>Etude du vieillissement photochimique.....</i>	139
IV.	INTEGRATION DU SYSTEME DANS LES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES.....	143
IV.1.	<i>Influence du traitement thermique sur les données photovoltaïques</i>	143
IV.2.	<i>Influence de la présence du réseau sur la stabilité photovoltaïque : Vieillissement thermique</i>	145
V.	CONCLUSION.....	151

I. Introduction

Cette partie concerne la modification de la couche active des cellules photovoltaïques organiques pour en améliorer leur stabilité dans le temps. Un des systèmes photovoltaïques le plus développé se compose d'un mélange de poly(3-hexylthiophène) (P3HT) et de [6,6]-phényl-C₆₁-butanoate de méthyle (PCBM) (cf. chapitre I § II.2.d.). Cette couche active de référence sera utilisée pour nos travaux. Elle présente des performances maximales de 5%¹ actuellement, cependant celles-ci diminuent au cours du temps. On parle alors de vieillissement de la couche active. Deux types de vieillissements se distinguent. Le vieillissement thermique, se traduit par une diffusion des molécules actives jusqu'à l'obtention d'une ségrégation de phases au sein de la couche active. Le vieillissement par photooxydation quant à lui est induit par la présence conjuguée de l'oxygène et la lumière. Ce dernier mécanisme de vieillissement peut être inhibé par encapsulation des cellules par des barrières multicouches hybrides inorganique (TiO₂, ZnO) /organique (à base notamment de poly(éthylène téréphtalate) ou poly(éthylène naphtalate))².

Le vieillissement thermique est particulièrement étudié, sans égard spécifique pour la dégradation chimique de cette même couche. Ainsi, dans les cellules P3HT:PCBM, il a été montré que l'augmentation de la cristallisation du PCBM au sein de l'hétérojonction en volume engendre une baisse de rendements de conversion. Afin de ralentir, voire de stopper cette cristallisation induite par la ségrégation de phase, l'ajout d'un réseau polyméthacrylate d'alkyle tridimensionnel comme troisième constituant de la couche active a été envisagé. Les monomères méthacrylates ont été choisis car ils sont déjà utilisés pour la stabilisation des OLED comme l'ont décrit Marder *et al.*³ En effet, les OLED modifiées présentent une stabilité accrue lors de photo-dégradation. Les auteurs pointent aussi une possibilité de dégradation indésirable lors de polymérisation photo-amorcée. Jang *et al.* ont aussi réalisé des travaux sur des cellules photovoltaïques comportant des mélanges P3HT:PC₇₁BM avec un triacrylate⁴. Ils ont modifiés les couches actives avec des proportions en triacrylate variant de 1 à 5%.



Cellules	J _{SC} (mA/cm ²)	V _{OC} (V)	FF (%)	η (%)
Référence	7,87	0,585	67,15	3,09
1%	8,65	0,607	65,30	3,43
2%	8,17	0,604	65,52	3,23

Figure III-59: Structure chimique du ATMM-3LM-N, le triacrylate utilisé dans les couches actives P3HT:PCBM par Jang *et al.*, et résultats photovoltaïques⁴

Enfin, Heeger *et al.* ont étudié l'ajout d'additifs réticulables (molécules difonctionnelles séparées par une chaîne alkyle) au sein des cellules et montrent qu'il y a une augmentation du rendement photovoltaïque grâce à une amélioration au niveau de la séparation de phases⁵. En utilisant des 1,8-diiodooctane fonctionnalisés, ils améliorent le rendement d'une cellule de 3,4% à 5,1%. La séparation de phase doit être de l'ordre de la dizaine de nanomètres, pour avoir une bonne cristallisation du P3HT qui favorise la diffusion des charges. Cependant, comme vu dans le chapitre I de ce manuscrit, une trop grande cristallisation du PCBM et donc une séparation de phase accrue mènent à une diminution de l'efficacité de la cellule photovoltaïque. Il est donc nécessaire de trouver un compromis.

Le troisième constituant des cellules, du mélange de poly(3-hexylthiophène) (P3HT) et de [6,6]-phényl-C₆₁-butanoate de méthyle (PCBM), sera donc un réseau de polymère réalisé à partir d'un mélange mono/difonctionnel de méthacrylate à longues chaînes alkyles. Ce réseau est un élément passif du système. Il ne participe pas au transport des charges pour ne pas interférer sur les étapes de conversion photovoltaïque.

Les relations entre les caractéristiques requises pour ce réseau polyméthacrylate et les effets désirés sur les cellules photovoltaïques sont répertoriés dans le Tableau III-6.

Caractéristiques requises	Effets désirés
Transparent dans le visible	Eviter un recouvrement en absorption avec le P3HT
Non conducteur électronique	Eviter une « réaction secondaire » électronique
Inerte par rapport aux facteurs de vieillissement	Ne pas accélérer le vieillissement intrinsèque de la cellule
Taille entre nœuds de réticulation ajustable pour structurer le mélange	Ni trop dense pour éviter une ségrégation de phase, ni trop large pour éviter la diffusion du PCBM
Monomères solubles dans le chlorobenzène, solvant de mise en forme de la couche active	Facilité de mise en œuvre
Augmentation de l'épaisseur de la couche active	Rendre plus compatible une mise en œuvre industrielle

Tableau III-6: Caractéristiques requises pour le réseau polyméthacrylate pour l'application photovoltaïque

Le choix d'une chaîne aliphatique, sans insaturation, doit permettre de limiter le vieillissement du réseau au cours du temps. En effet, il est nécessaire de considérer la dégradation du réseau sélectionné, afin de ne pas induire un vieillissement supplémentaire à la cellule.

Un autre avantage espéré, outre une meilleure stabilité thermique serait une meilleure mise en œuvre pour une finalité industrielle : en effet, l'ajout d'un tel polymère permettrait d'envisager des couches actives d'épaisseur plus grandes (autour de 300 nm) et donc plus adaptées pour obtenir un

dépôt d'épaisseur reproductible par « doctor-blading » ou par sérigraphie. L'épaisseur moyenne pour le couple référence PCBM /P3HT est autour de 150 nm pour obtenir un rendement moyen de 3.5-4%⁶. De nombreux travaux ont montré qu'une différence d'épaisseur même minime (10 nm) peut avoir des conséquences majeures sur les performances photovoltaïques^{7,8}. Accroître l'épaisseur moyenne permettrait de réduire l'effet de sa variabilité sur le rendement photovoltaïque.

Au vu des caractéristiques nécessaires pour le réseau, le choix des précurseurs s'est porté sur des monomères modulables au niveau de leur longueur en C₁₂ et en C₄, et à base méthacrylate (Figure III-60). Le premier réseau est synthétisé par copolymérisation radicalaire du méthacrylate de lauryle (LMA) avec son réticulant le diméthacrylate de 1,12-dodécyle (DDMA), le second réseau par copolymérisation radicalaire du méthacrylate de butyle (BMA) avec du diméthacrylate de butyle (BDMA).

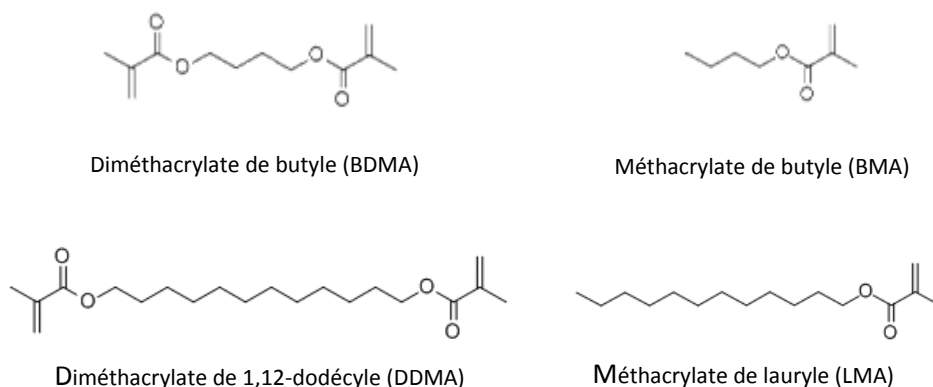


Figure III-60 : Structure chimique des composés utilisés pour les réseaux simples

Nous étudierons ensuite l'influence de la proportion de monomère à chaînes longues (méthacrylate de lauryle, C₁₂) ou à chaînes courtes (méthacrylate de butyle, C₄) inséré dans le réseau, sur le rendement et la stabilité des cellules photovoltaïques. Sachant que le P3HT est un polymère linéaire, l'addition de ce réseau au sein de la couche active formera ainsi un réseau semi-interpénétré de polymères, semi-RIP (cf. chapitre I §III.1.).

Ce chapitre se compose de plusieurs parties, (i) la formation des réseaux simples polyméthacrylate de butyle ou de lauryle et leurs caractérisations, (ii) l'élaboration de la couche active en présence de polyméthacrylate d'alkyle (semi-RIP), et (iii) l'étude des propriétés photovoltaïques des cellules complètes contenant cette même couche active.

II. Réseaux à base de méthacrylate d'alkyle

Une première approche de la problématique a été de réaliser le réseau simple polyméthacrylate d'alkyle, servant de matrice dans laquelle sont dispersées les espèces actives. Le réseau polyméthacrylate, qui lui ne participe pas au transport des charges, sera considéré comme un élément passif du système. Cette caractéristique a été sciemment choisie pour ne pas interférer dans une des étapes de la conversion photovoltaïque, qui diminuera inévitablement le rendement photovoltaïque.

II.1. Cinétique de la formation des réseaux simples polyméthacrylate d'alkyle par DSC et par FTIR

II.1.a. Rôle de l'amorceur

Pour amorcer les polymérisations/réticulations des monomères méthacrylates, nous avons choisi l'azobisisobutyronitrile (AIBN) comme amorceur thermique de la polymérisation, introduit à hauteur de 2% en masse par rapport à la masse totale de monomère. Cet amorceur de polymérisation radicalaire en chaîne se décompose par voie thermique (Figure III-61). Ainsi un traitement thermique sera nécessaire pour la formation du réseau polyméthacrylate. Ce traitement thermique pourra être éventuellement combiné avec un recuit couramment appliqué lors de l'élaboration de cellules photovoltaïques afin de structurer la morphologie du mélange à base de P3HT.

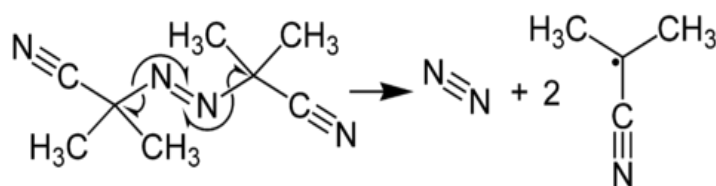


Figure III-61: Décomposition de l'AIBN

D'autre part, le diazote, sous-produit de la décomposition de l'AIBN, est un gaz inerte n'intervenant pas dans un mécanisme réactionnel secondaire, il n'affectera pas la dégradation du matériau (Figure III-61). Il ne créera pas de bulles au sein du matériau non plus car le mélange initial est liquide et le réseau formé reste très perméable au gaz.

II.1.b. Formation du réseau polyméthacrylate d'alkyle

Notre première base d'étude concernera la formation d'un réseau à base de méthacrylate de lauryle (LMA) et de diméthacrylate de dodécyle (DDMA), en proportion fixée arbitrairement à DDMA/LMA 50/50 w/w. Ces deux monomères ont la particularité de présenter de longues chaînes carbonées.

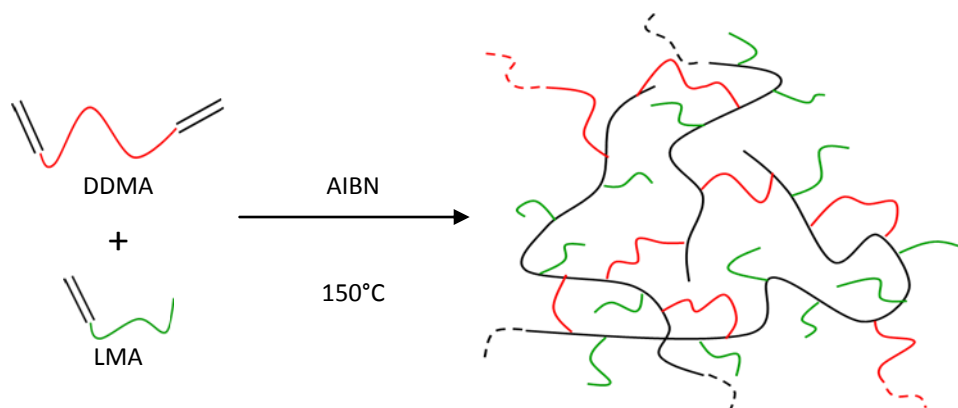


Figure III-62: Représentation schématique de la formation d'un réseau polyméthacrylate

Pour réaliser ce réseau il faut tenir compte du temps de demi-vie de l'AIBN $t_{1/2} = 4,8\text{h}$ à 70°C ⁹. Ainsi la première étape de la polymérisation est réalisée en isotherme à 70°C , suivie d'une étape de post-cuisson à 120°C . Dans le but de déterminer la durée minimum de ces deux isothermes pour une conversion optimale des méthacrylates, un suivi par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été réalisé. L'évolution de la bande d'absorption des harmoniques des fonctions méthacrylate $[\text{CH}_2=\text{C}-]$ à 6160 cm^{-1} ^{10,11,12} est enregistrée en fonction du temps (Figure III-63).

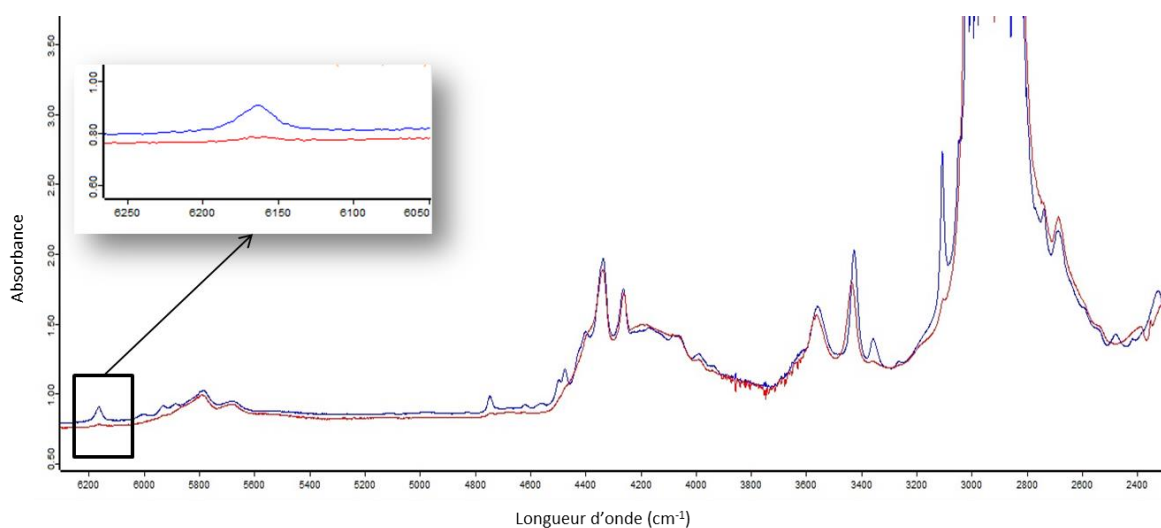


Figure III-63: Spectre infrarouge et infrarouge lointains des mélanges DDMA:LMA 50:50 à $t=0$ (-) et $t=14\text{minutes}$ à 70°C (-)

La Figure III-63 correspond aux spectres à $t=0$ et au bout de 14 minutes de polymérisation à 70°C . L'encart est un grossissement de l'harmonique à 6160 cm^{-1} que nous avons étudié, car cette bande est isolée des autres bandes d'absorption des différents groupements présents dans le mélange. Le taux de conversion α des fonctions méthacrylate est calculé suivant la relation:

$$\alpha = \left(1 - \frac{A(t)}{A_0}\right) \times 100 \quad \text{Équation III-5}$$

où $A(t)$ représente l'aire d'absorption en fonction du temps et A_0 l'absorption du système à $t=0$ à 6160 cm^{-1} . Les taux de conversion en fonction du temps sont reportés sur la Figure III-64.

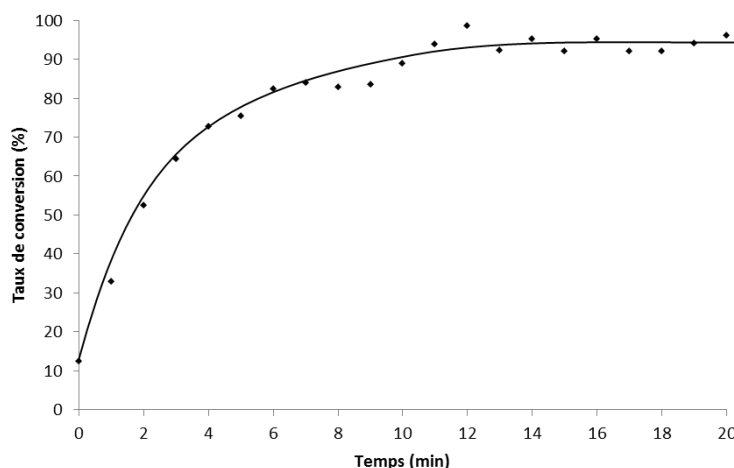


Figure III-64: Conversion des fonctions méthacrylates en proportion DDMA:LMA 50:50 initiées avec 2% massique d'AIBN à 70°C par spectroscopie FTIR

Le premier spectre IR est enregistré à température ambiante (20°C), le second dès que la cellule de mesure est à l'équilibre à 70°C . Ainsi, les 12% de conversion initiale ne sont pas représentées sur ce tracé, ils correspondent aux fonctions ayant réagies pendant la montée en température. La vitesse initiale de disparition des fonctions méthacrylate est de $0,69\text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ pendant les 5 premières minutes de la réaction (Figure III-64). Après 15 minutes de réaction, la conversion des méthacrylates atteint un plateau correspondant à environ 95% de conversion.

Afin que la conversion soit complète et d'éviter des temps de polymérisation trop longs, nous proposons d'effectuer une post cuisson à 120°C . Cette dernière température est d'ailleurs traditionnellement la température de recuit des mélanges références P3HT:PCBM dans l'application photovoltaïque.

Pour valider ce traitement thermique, nous avons étudié en DSC les exothermes de polymérisation sur le mélange DDMA:LMA 50:50 (w/w) sous Argon selon le programme thermique de 15 minutes à 70°C puis 15 minutes à 120°C (Figure III-65).

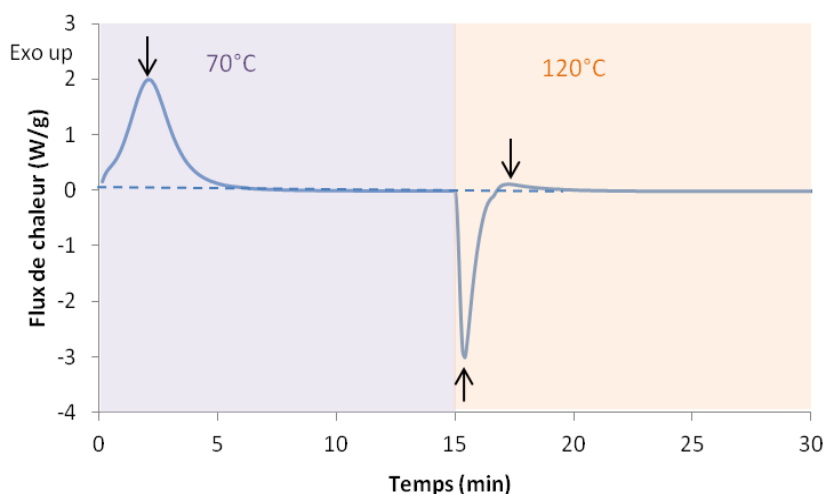


Figure III-65: Analyse DSC d'un mélange DDMA:LMA 50:50 (w/w) sous Argon, programme thermique: 15 min à 70°C et 15 min à 120°C

Comme le montre la Figure III-65, 2 pics exothermes et un pic endotherme sont observables. Le premier pic exotherme entre 0 à 6 min correspond à l'exotherme de polymérisation du mélange. Celui-ci est suivi d'un pic endotherme correspondant à la mise à l'équilibre thermique de la cellule de mesure lors du changement de la température de polymérisation de 70°C à 120°C. Le deuxième pic exotherme est présent sur l'isotherme à 120°C, il traduit la polymérisation des monomères résiduels n'ayant pu polymériser à 70°C en raison de contraintes diffusionnelles, c'est-à-dire limités par la formation du réseau et donc l'augmentation de la viscosité. Aucun exotherme n'est observée au cours d'un second balayage en température réalisé sur ce même échantillon à 20°C/min de 0°C à 250°C. Ceci confirme la conversion totale des fonctions méthacrylate après 15 min à 70°C et 15 min à 120°C.

Les analyses réalisées montrent que les monomères polymérisent formant ainsi un réseau. L'analyse de réseaux de polyméthacrylate de lauryle (PLMA) sous forme de films de l'ordre de la centaine de microns d'épaisseur a également été réalisée en atmosphère inerte par coulée dans les mêmes conditions pour estimer la transparence et la rigidité des réseaux dont la composition DDMA:LMA a été fixée à 100:0, 90:10 ou 50:50.



Figure III-66: Films DDMA et DDMA:LMA 90:10 et 50:50 amorcés par 2% massique d'AIBN et polymérisés à 70°C puis 120°C

Ces films présentent des hétérogénéités avec des zones transparentes et d'autres opaques. Cet aspect est la résultante d'un effet, appelé effet Trommsdorff ou effet gel, décrit dans la littérature¹³. Ce processus est fréquent dans les polymérisations en masse des méthacrylates par voie radicalaire. Il consiste en une auto-accélération de la polymérisation générée par une forte augmentation locale de la température. La formation de microbulles au sein du matériau peut alors survenir, microbulles qui peuvent ensuite diffuser la lumière et rendre le matériau opaque. Cependant, comme énoncé dans le Tableau III-6, il est primordial d'avoir un réseau le plus transparent possible pour que les photons pénétrant dans la cellule puissent atteindre la couche active dans son intégralité. Si le réseau diffuse trop la lumière, le rendement quantique sera amoindri voire nul.

Néanmoins Jaso *et al.* ont observé au cours de leurs études que le processus d'auto-accélération ne se produit pas pour des polymérisations LMA amorcées par de l'AIBN en isotherme au-delà de 100°C¹⁴, puisque la viscosité est moindre (Figure III-68).

Afin d'obtenir un matériau transparent, la réaction de polymérisation sera donc réalisée en isotherme à 150°C, tout en sachant que cette température est relativement élevée par rapport au temps de demi-vie de l'AIBN : $t_{1/2}=3,3$ s à 150°C ($k_d= 0,211$ s⁻¹). Pour vérifier la bonne réalisation de celui-ci, une analyse DSC a été faite en isotherme à 150°C.

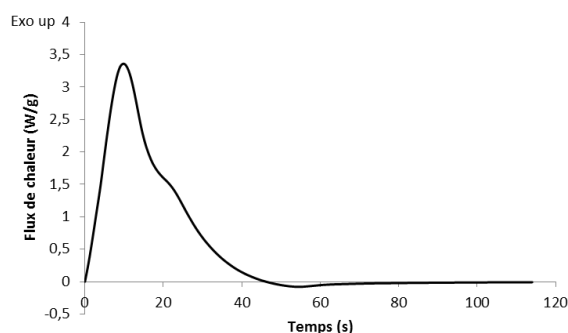


Figure III-67 : Analyse DSC d'un mélange DDMA:LMA 50:50 (+2%massique d'AIBN) en isotherme à 150°C

La formation du réseau DDMA:LMA 50:50 (w/w) se fait de manière très rapide lorsqu'elle est amorcée à 150°C (Figure III-67). En moins de deux minutes, la totalité du mélange a réagi. Un second balayage en température à 20°C/min de 0°C à 250°C ne présente pas d'exotherme, cela confirme la conversion totale des fonctions méthacrylate.

Pour obtenir un matériau autosupporté à partir de ce réseau, le mélange de précurseurs (monomère, réticulant et 2% massique d'amorceur) est introduit entre deux plaques de verre séparées par un joint de Téflon® de 1mm. Le système est chauffé à 150°C pendant 15 minutes (moule décrit dans le chapitre II § II.2.a.). Ainsi, sur un échantillon d'épaisseur 1mm réalisé dans les mêmes conditions, le film est totalement transparent (Figure III-68).

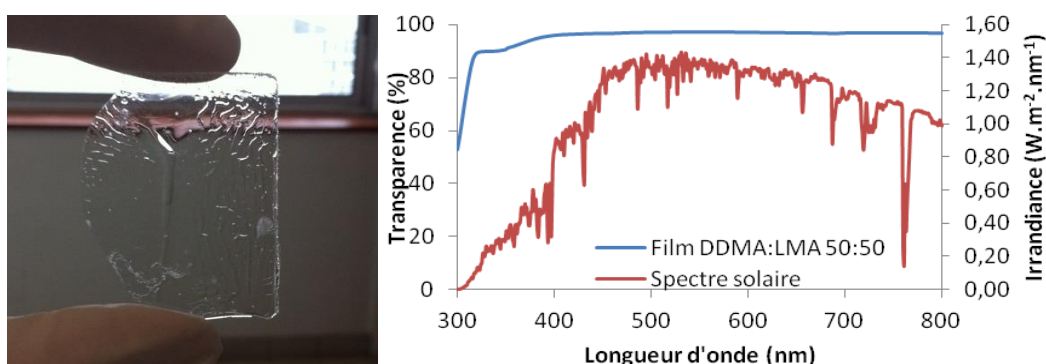


Figure III-68: Photographie d'un film DDMA:LMA 50:50 réticulé par un traitement thermique de 15 min à 150°C et spectre UV-visible du même film entre 300 et 800 nm (épaisseur 1mm) et irradiance du soleil

Sur la figure ci-dessus, le film autosupporté présente une transparence convenable au vu de l'application photovoltaïque. En effet, le spectre solaire possède une faible irradiance dans les ultraviolets, là où le film DDMA:LMA 50:50 connaît une transparence plus faible. Finalement, le traitement thermique adopté pour synthétiser tous les réseaux polyméthacrylate est de 15 min à 150°C.

II.2. Caractérisations des réseaux polyméthacrylate d'alkyle

Maintenant que le traitement thermique de la polymérisation/réticulation du système a été déterminé, il est nécessaire de caractériser les réseaux obtenus.

Pour réaliser ces réseaux, chaque mélange de précurseurs (monomère, réticulant et amorceur) est introduit entre deux plaques de verre séparées par un joint de Téflon® de 1mm. Le système est chauffé à 150°C pendant 15 minutes.

Il est à noter que cette méthode d'élaboration des films nous permet d'obtenir des films épais facilitant leur caractérisation.

II.2.a. Mesure des fractions solubles par extraction solide/liquide

Les extractions solide/liquide permettent de quantifier les fractions solubles (monomère et polymère) des matériaux. Elles déterminent si la réticulation d'un mélange s'est faite de façon complète (<3%), ou partielle. Elles sont réalisées dans un Soxhlet pendant 48h avec du dichlorométhane, qui est un bon solvant des précurseurs des réseaux simples et des chaînes de polyméthacrylate linéaires. Les résultats des extractions pour les 2 longueurs de chaînes (C_4 et C_{12}) sont résumés dans le Tableau III-7.

Proportions di/monofonctionnel	Extractibles BDMA:BMA	Extractibles DDMA:LMA
100:0	4%	2%
90:10	4%	2%
80:20	5%	3%
70:30	4%	2%
60:40	3%	3%
50:50	4%	2%
40:60	3%	4%
30:70	8%	4%
20:80	8%	6%
10:90	7%	9%

Tableau III-7 : Taux d'extractibles des réseaux BDMA:BMA et DDMA:DMA en fonction des proportions massiques des monomères (2% amorceur)

Ce tableau comporte les taux d'extractibles de réseaux faits à partir de différents mélanges dont les proportions varient entre 10 et 100% massique en diméthacrylate. L'analyse des résultats des deux types de réseaux montre que les taux d'extractibles augmentent si la proportion en monométhacrylate devient trop importante ($\geq 70\%$). Ceci montre une trop grande proportion de chaînes non réticulées. Les réseaux ayant 2 ou 3% d'extractibles montrent que bien que le traitement thermique soit rapide, la réticulation est bien faite et achevée à la fin du programme thermique adopté.

La formation des réseaux de polymères étant correcte, il est fondamental de les caractériser leur résistance thermique et leur propriété thermomécanique pour connaître leur comportement au sein d'une cellule lors celle-ci sera en fonctionnement. En effet, la température d'une cellule peut aller jusqu'à 70-80°C sous illumination.

II.2.b. Caractérisations thermiques et thermomécaniques des réseaux obtenus

Pour leur usage externe, les cellules photovoltaïques en fonctionnement sont encapsulées sous atmosphère inerte. Ainsi, les analyses thermogravimétriques (TGA) des réseaux polyméthacrylate ont été faites à 20°C/min sous argon afin d'en connaître la tenue thermique (Figure III-69).

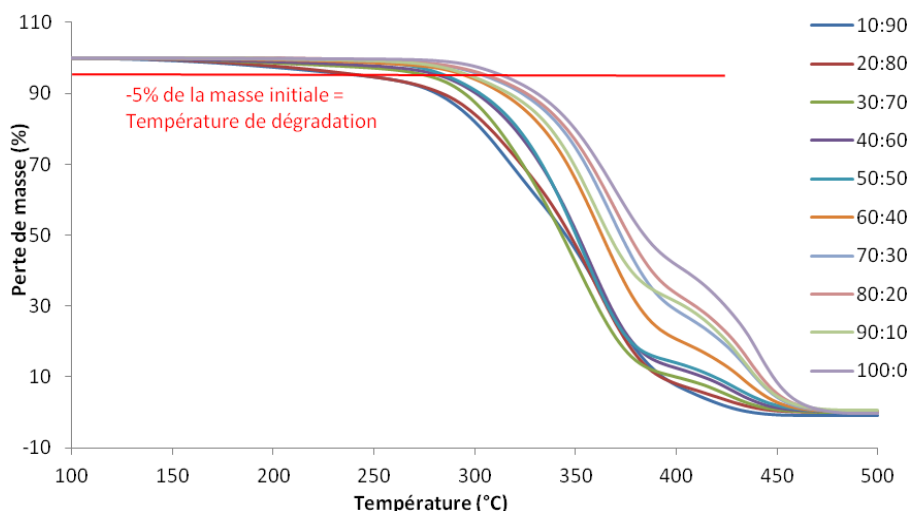


Figure III-69: Analyses thermogravimétriques des réseaux polyméthacrylate à base de DDMA et de LMA

Quelle que soit la proportion monomère/réticulant, la dégradation thermique des réseaux s'accompagne de deux pertes de masse successives : la première à partir de 250°C, suivie d'un second palier de 390 à 430°C. Cette première perte de masse est d'autant plus importante que la proportion en LMA est grande et inversement pour la seconde. La première étape de la dégradation correspond donc à la dégradation des chaînes pendantes principalement. En effet, les chaînes pendantes sont rendues relativement fragiles par la présence du groupement ester¹⁵ mais surtout par l'accessibilité de ces chaînes. On peut supposer qu'il est plus difficile de dégrader un réseau plus dense de polymères. Ensuite survient la dégradation des chaînes résiduelles du réseau.

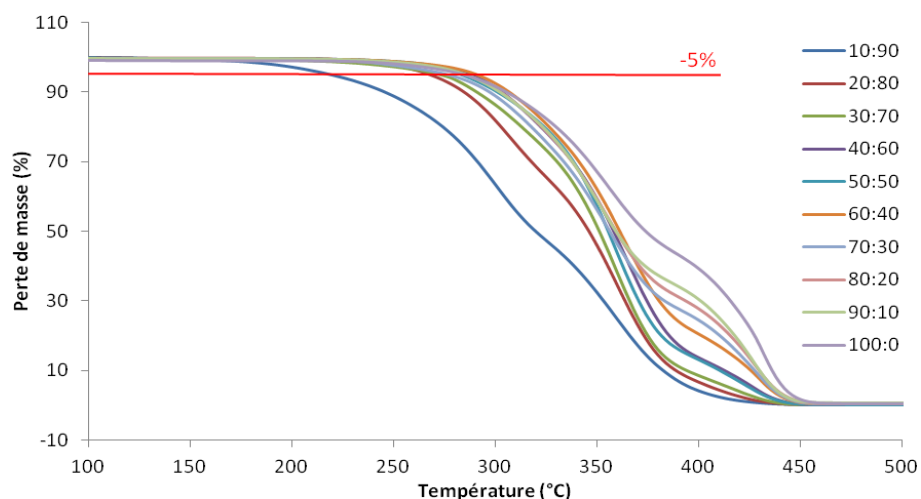


Figure III-70: Analyses thermogravimétriques des réseaux polyméthacrylate à base de BDMA et de BMA

Le même comportement thermique s'observe pour les réseaux BDMA:BMA (Figure III-70). En effet, il existe 2 pertes de masse : une première à partir de 250°C (sauf pour le 10% en BDMA qui démarre à 200°C environ) et une deuxième de 370°C à 430°C..

La température de dégradation est arbitrairement fixée à celle pour laquelle l'échantillon présente 5% de perte de masse. Cette dégradation survient à plus haute température quand on augmente la quantité de diméthacrylate tout comme les réseaux à base de DDMA:LMA. L'analyse (Tableau III-8) montre que l'augmentation de proportion en monomère monofonctionnel (BMA ou LMA) fait décroître légèrement la température de dégradation du réseau polyméthacrylate. En effet, la présence croissante de groupements diméthacrylate mène à un réseau plus dense et plus stable car plus réticulé. Les températures (reportés dans le Tableau III-8) varient selon le taux de diméthacrylate de 10% à 100% : 218°C à 286°C avec le BDMA et 242°C à 314°C avec le DDMA (Figure III-70).

Proportions Di/monofonctionnel	Températures de dégradation (°C)	
	BDMA:BMA	DDMA:LMA
10:90	218	242
20:80	268	245
30:70	274	277
40:60	288	283
50:50	284	285
60:40	292	295
70:30	278	305
80:20	286	306
90:10	286	302
100:0	286	314

Tableau III-8 : Valeurs des températures de début de dégradation des réseaux polyméthacrylate à base de BDMA:BMA et DDMA:LMA

En tout état de cause, dans les conditions opératoires d'utilisation d'une cellule photovoltaïque, l'ajout d'une matrice à base de BDMA:BMA ou de DDMA:LMA dans la couche active n'affectera pas sa tenue thermique puisque ces réseaux se dégradent au-delà de 200°C.

Outre la résistance thermique des matériaux, il nous faut aussi connaître leurs propriétés mécaniques. L'Analyse mécanique Dynamique (DMA) permet d'étudier le comportement viscoélastique de matériaux polymères. Pour chaque réseau, le module de conservation (E') ainsi que le facteur d'amortissement ($\tan \delta$) sont représentés en fonction de la température.

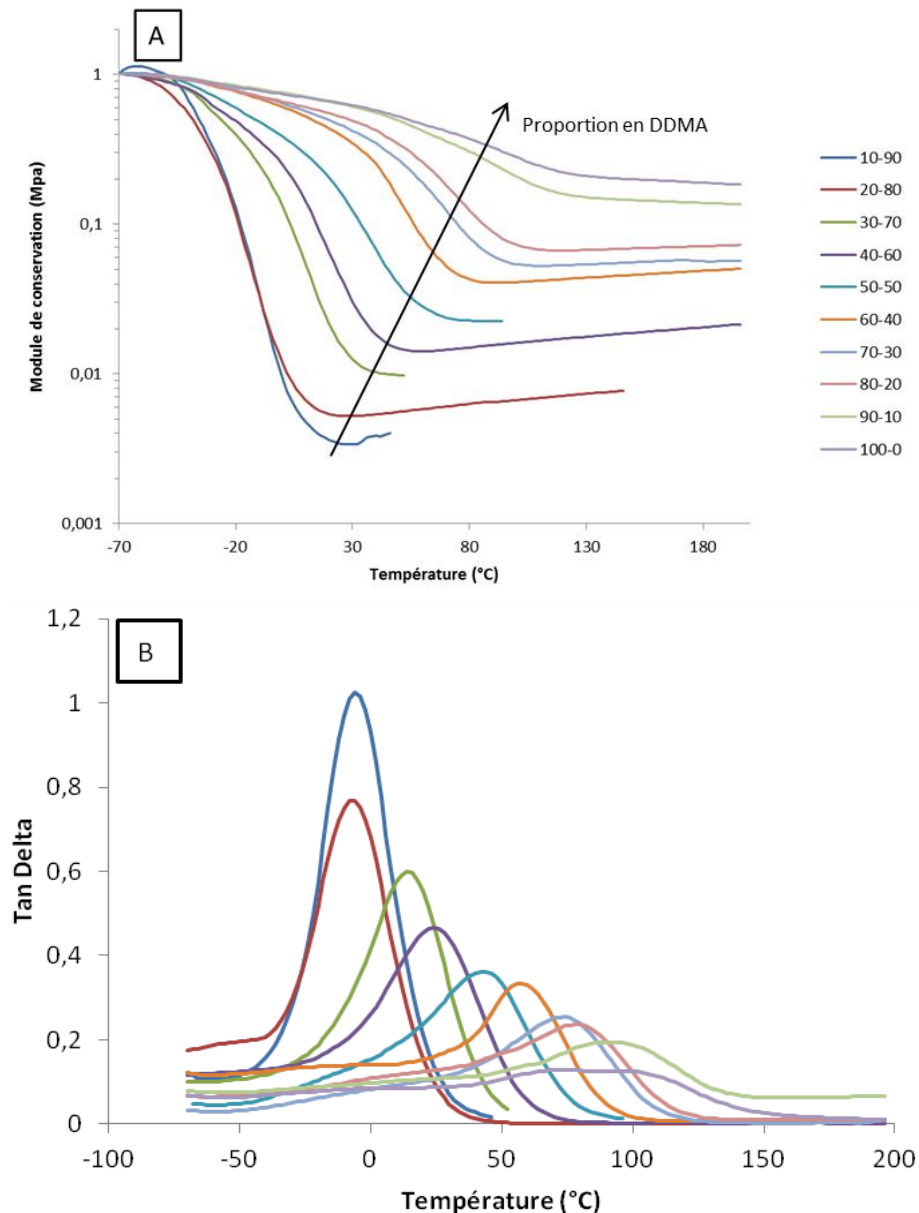


Figure III-71: Analyse dynamique mécanique des différents réseaux DDMA:LMA : [A] module de conservation modulé et [B] tan delta en fonction de la température

En ce qui concerne l'évolution des modules de conservation des réseaux en fonction de la température (Figure III-71 (A)), trois domaines de température, correspondant à trois comportements viscoélastiques distincts, peuvent être observés indépendamment de leur composition: l'état vitreux, la transition viscoélastique et l'état caoutchoutique.

Ainsi, aux basses températures, les matériaux sont à l'état vitreux. Aux températures intermédiaires, une chute des modules de conservation est observée durant la transition viscoélastique des matériaux (ou transition α , ou relaxation α). Ce phénomène de relaxation mécanique traduit la dissipation d'énergie par des mouvements coopératifs tout au long des chaînes polymères. La température de relaxation mécanique des matériaux (T_α) correspond au maximum du pic du facteur d'amortissement ($\tan \delta$) (Figure III-71 (B)). Pour ces réseaux, la T_α augmente avec la quantité de DDMA. De plus, une diminution de l'intensité du pic $\tan \delta$ des réseaux avec l'augmentation de DDMA est également observée. Ces phénomènes sont dus à l'augmentation de la densité de réticulation qui diminue la mobilité des chaînes. La présence d'une seule relaxation mécanique pour tous ces matériaux est représentative de leur densité de réticulation homogène pour les compositions allant jusqu'à 70% massique de DDMA. Au-delà de cette proportion, la réponse du facteur d'amortissement est plus large. La densité de réticulation de ces réseaux est alors hétérogène, ce qui paraît logique au vu du taux important de réticulant.

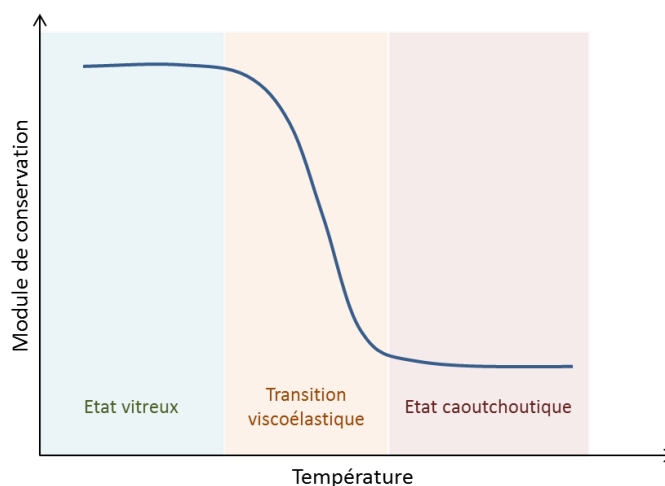


Figure III-72: Etats des matériaux polymères par analyse DMA

Enfin, aux températures les plus hautes, les matériaux sont à l'état caoutchoutique et leurs modules de conservation atteignent un plateau. La valeur du module de conservation à ce plateau dépend une fois de plus de la quantité de DDMA, c'est-à-dire du taux de réticulation. Plus le taux est important, plus la valeur du module de conservation est élevée.

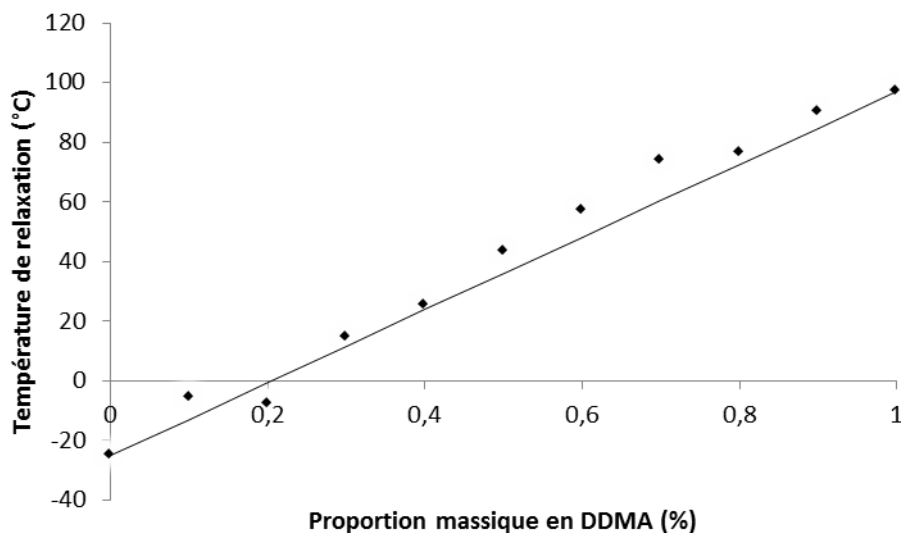


Figure III-73: Evolution de la température de relaxation en fonction de la proportion massique de DDMA (♦) et équation de Gordon-Taylor (-)

Les températures de relaxation α en fonction de la proportion massique des réseaux en DDMA sont représentées sur la Figure III-73. La température T_{α} du poly(méthacrylate de lauryle) (PLMA) n'a pas été mesurée par DMA mais par DSC. En effet, ce polymère est linéaire et sa mise en forme en tant que film n'est pas possible à température ambiante. Sa température de relaxation étant de -25°C , le PLMA se trouve dans son état caoutchoutique à température ambiante et se présente alors sous la forme d'un liquide visqueux. La valeur des T_{α} augmente linéairement en fonction de la proportion en réticulant. Les valeurs expérimentales sont donc en accord avec la relation de Gordon-Taylor qui permet de calculer la température de transition vitreuse d'un copolymère statistique ou alterné selon l'équation:

$$T_{\alpha} = T_{\alpha 1} \cdot w_1 + T_{\alpha 2} \cdot w_2$$

Équation III-6 (Equation de Gordon-Taylor)

où T_{α} , $T_{\alpha 1} = -25^{\circ}\text{C}$ et $T_{\alpha 2} = 97^{\circ}\text{C}$ sont les températures de relaxation du copolymère, de l'homopolymère 1 (PLMA) (voir en annexes) et de l'homopolymère 2 (PDDMA déterminée par DMA); et w_1 et w_2 les proportions massiques des polymères 1 et 2.

Cette équation permet de prédire la température de relaxation d'un copolymère ou alors de connaître sa composition si une certaine température T_{α} est désirée.

Ensuite, les réseaux BDMA:BMA sont caractérisés de la même manière par DMA.

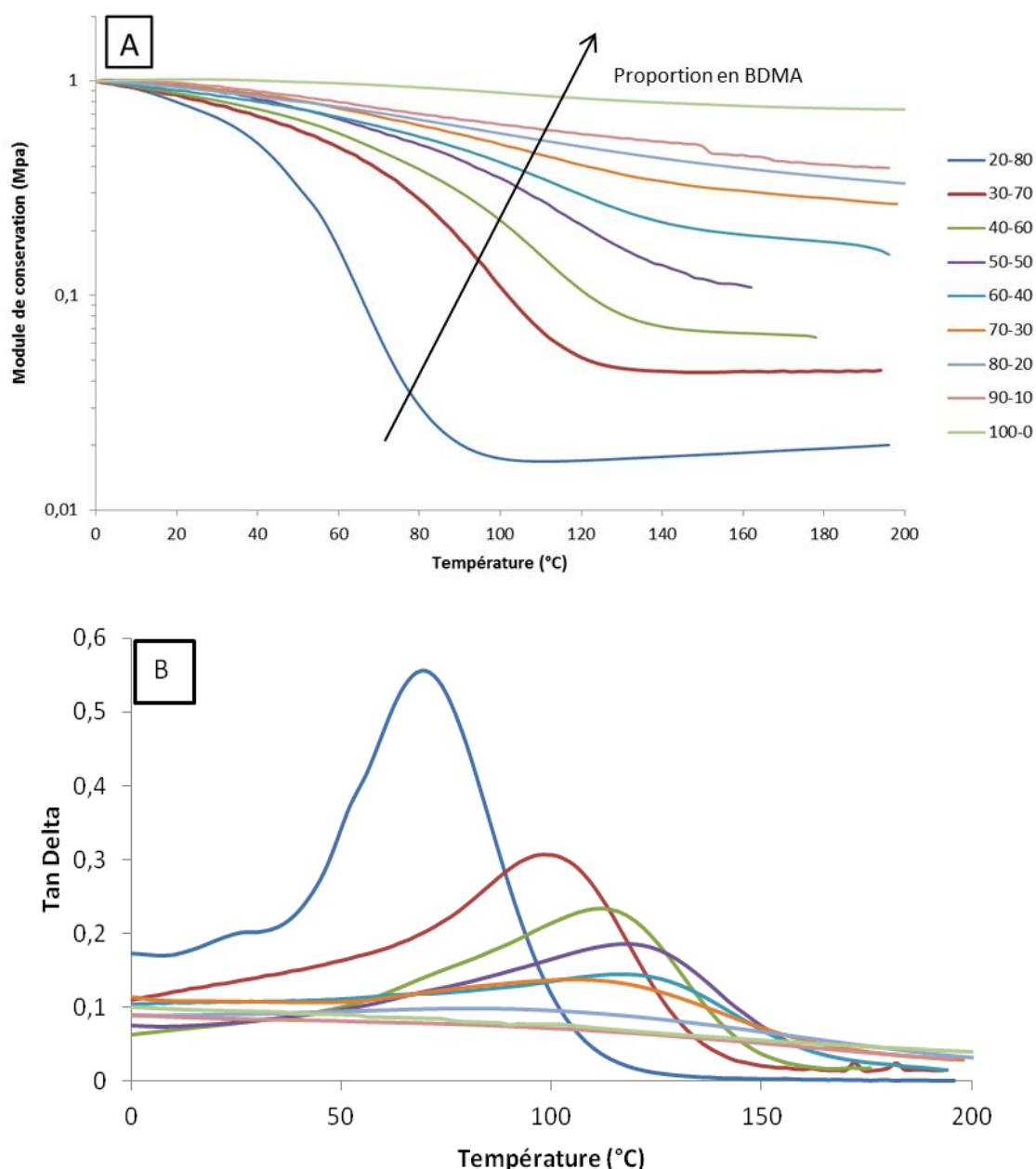


Figure III-74 : Analyses DMA des réseaux BDMA:BMA

Les réseaux les plus réticulés ne montrent qu'une faible diminution de leur module de conservation lors de l'augmentation de la température (Figure III-74 [A]). La Figure III-74 [B] montre les différentes températures de relaxation (maximum des pics de $\tan \delta$) des réseaux. Ceux-ci évoluent de 68°C à 120°C pour la dernière proportion « mesurable » (60:40). Il est en effet notable que les transitions sont beaucoup trop faibles pour obtenir une température précise. Ces comportements sont normaux pour des matériaux aussi réticulés.

La couche active doit contenir un réseau à l'état vitreux capable de figer la morphologie afin d'éviter la diffusion du PCBM. La température de relaxation doit donc être supérieure aux températures

usuelles d'utilisation des cellules soit 50°C. Les résultats montrent que toutes ces proportions en BDMA:BMA conviennent à une utilisation en cellule photovoltaïque alors que dans le cas des réseaux DDMA:LMA, seules les proportions au-delà de 50:50 sont compatibles.

L'élaboration et la caractérisation des réseaux simples polyméthacrylate étant faites, l'étude sur l'élaboration de ces réseaux en présence de PCBM est entreprise. A cette étape, le réseau ne représente pas encore un réseau semi-interpénétré de polymères étant donné que le PCBM est une molécule « simple ».

II.3. Incorporation de PCBM dans les réseaux polyméthacrylate d'alkyle

Il est maintenant nécessaire d'étudier la synthèse des réseaux en présence de PCBM. D'une part, ce dernier est l'un des constituants principaux de la couche active et d'autre part le PCBM est connu pour être un accepteur de radicaux libres, et donc son incorporation est susceptible d'inhiber la polymérisation/réticulation radicalaire des monomères méthacrylate¹⁶.

Dans un premier temps, une analyse DSC est réalisée sur du DDMA (sans LMA) pour observer l'influence de la présence de PCBM (30% en masse) lors de la polymérisation amorcée par 2% en masse d'AIBN (Figure III-75):

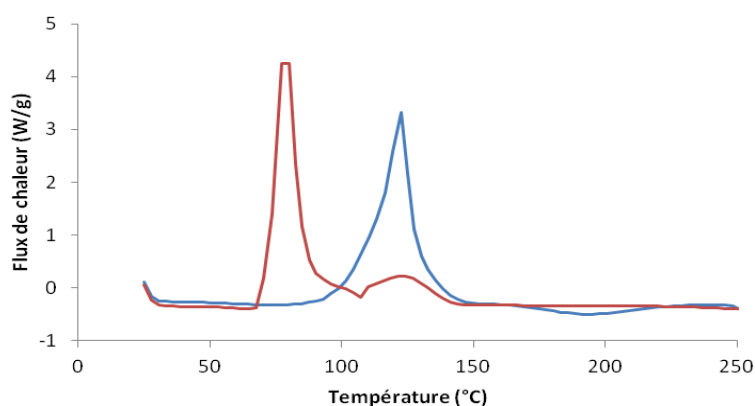


Figure III-75: Analyse DSC du DDMA:AIBN (-) et du PCBM/DDMA:AIBN (3:10 massique) (-), vitesse de chauffe 10°C/min sous Ar

Les thermogrammes montrent un retard de polymérisation du DDMA en présence de PCBM (58°C sans PCBM et 100°C avec PCBM). Il existe donc bien une influence du PCBM sur l'amorçage de la polymérisation : le PCBM joue ici le rôle d'inhibiteur en capturant les radicaux monomères.

Une étude comparative est ensuite réalisée sur un mélange DDMA:LMA avec ou sans le PCBM mais cette fois-ci en isotherme à 150°C pour vérifier l'influence de la quantité de PCBM sur la polymérisation.

En Figure III-76, sont présentées les analyses DSC de 3 mélanges :

- DDMA:LMA:AIBN en proportion 50:50 avec 2% en masse d'amorceur (noté DDMA:LMA:AIBN)
- Le mélange DDMA:LMA:AIBN auquel est ajouté 20 % en masse de PCBM par rapport aux méthacrylates (noté PCBM/DDMA:LMA:AIBN en proportion 1/5)
- Le mélange DDMA:LMA:AIBN auquel est ajouté 50 % en masse de PCBM par rapport aux méthacrylates (noté PCBM/DDMA:LMA:AIBN en proportion 1/2)

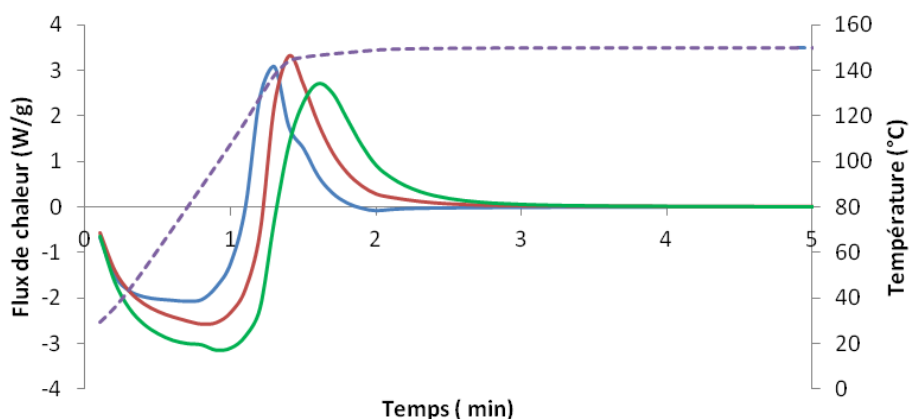


Figure III-76: Analyse DSC en isotherme à 150°C pour les mélanges DDMA:LMA:AIBN (-), PCBM/DDMA:LMA:AIBN en proportion 1/5 (-), PCBM/DDMA:LMA:AIBN 1/2 (-), température de la cellule (-)

Chacune de ces 3 courbes montre 2 phases en commençant par un endotherme suivi d'un exotherme. Les endothermes correspondent à un retour à l'équilibre des échantillons dû à la brusque montée en température de 20°C à 150°C de la cellule d'analyse DSC. Les exothermes sont, quant à eux, dus à la polymérisation des groupements méthacrylate présents dans les mélanges. Dans les mélanges possédant du PCBM, la cinétique de polymérisation des méthacrylates est ralentie. En effet, l'échantillon ayant un ratio 1:5 présente un début de polymérisation (début de l'exotherme) légèrement retardé par rapport à un mélange sans PCBM. De même, le mélange contenant plus de PCBM se décale un peu plus dans le temps. Pour des raisons pratiques, les plus grandes proportions en PCBM n'ont pas pu être testées. En effet, les mélanges se font sans solvant et la proportion de méthacrylate n'est donc plus assez importante pour obtenir un mélange homogène.

De plus, le PCBM est un capteur de radicaux libres. S'il est en trop grande proportion par rapport au mélange méthacrylate/amorceur, aucune polymérisation ne sera possible.

Sachant que le programme thermique de 15 min à 150°C correspond à celui utilisé pour la formation des réseaux polyméthacrylate simples, il est alors possible de réaliser des films PCBM:polyméthacrylate entre plaques de verre de la même façon que les réseaux simples.

Cependant, lors des différents essais, il apparaît que dans de trop grandes proportions (<2% massique), le PCBM décante dans le moule et un film hétérogène (biphasé) est obtenu (Figure III-77).



Figure III-77: Décantation du PCBM dans un mélange DDMA:LMA:AIBN au cours d'un traitement thermique en moule fermé de 1mm

En conséquence, , il a été choisi d'utiliser de faibles proportions de PCBM et des joints entre plaques de faibles épaisseurs pour avoir un effet de capillarité qui durera assez longtemps pour conserver un système homogène jusqu'à ce que le réseau se forme.

Des mesures d'extractibles ont été faites sur les réseaux contenant du PCBM et sont reportées dans le Tableau III-9. Ces extractions solide-liquides ont été réalisées dans du dichlorométhane pendant 48h (Soxhlet) car le PCBM est aussi soluble dans ce solvant.

Proportion DDMA:LMA	Proportion massique de PCBM	Taux d'extractibles
50:50	0%	2%
50:50	2%	6%
0:100	2%	100%

Tableau III-9: Taux d'extractibles des réseaux DDMA:LMA contenant du PCBM

Les valeurs de taux d'extractibles semblent montrer que le PCBM empêche une partie du réseau de se former car le taux d'extractibles obtenu est supérieur à celui du réseau obtenu sans PCBM. La

couleur des extractibles est rouge-marron, ce qui signifie que du PCBM a été extrait. Toutefois, l'aspect macroscopique des films indique qu'il subsiste une grande proportion de PCBM dans les films. En effet, les réseaux polyméthacrylate de lauryle sont transparents incolores alors que les réseaux contenant du PCBM sont transparents de couleur marron avant comme après lavage aux Soxhlets.

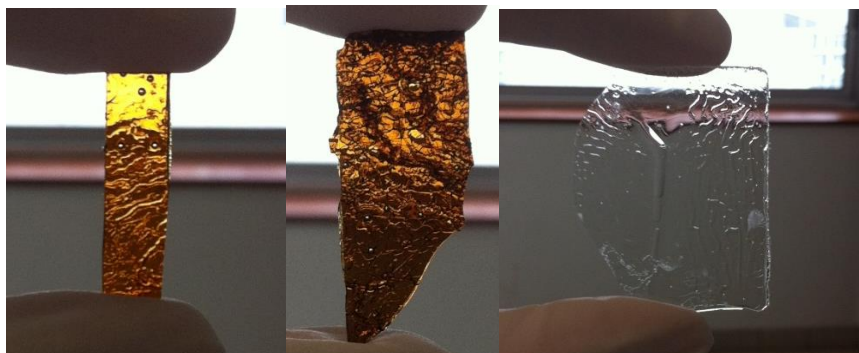


Figure III-78: Réseaux DDMA:LMA 50:50 contenant 2% massique de PCBM, avant (à gauche) et après (au milieu) extraction solide-liquide dans du dichlorométhane, et comme référence un réseau DDMA:LMA 50:50 (à droite)

Ainsi, il semble que le PCBM se greffe au réseau formé. Pour déterminer le rôle joué par le PCBM au sein du réseau et le cas échéant celui de réticulant, un mélange LMA:PCBM(:AIBN), sans DDMA, est polymérisé dans les mêmes conditions. Après un traitement thermique de 15 min à 150°C, il en résulte un liquide visqueux de couleur marron. Le PCBM ne joue donc pas un rôle de réticulant.

Cependant, pour déterminer si le PCBM est greffé sur les chaînes de PLMA, il est nécessaire de solubiliser le mélange avec un solvant sélectif du PCBM ou du PLMA. L'éther diéthylique est un solvant du PLMA et un non solvant du PCBM. Après ajout d'éther diéthylique au mélange, la solution est agitée puis centrifugée et un dépôt de PCBM se forme au fond du tube. En effet, le PCBM n'étant pas soluble dans l'éther diéthylique, il ne peut pas passer en solution seul. Le surnageant de couleur marron est retiré et le dépôt est pesé. Une différence de 30% est alors mesurée entre le PCBM introduit initialement et le PCBM récupéré par centrifugation. L'éther diéthylique ne solubilise pas le PCBM, malgré cela, le surnageant est marron alors que le PLMA est incolore. Cette différence de masse peut donc être relative à la proportion de PCBM greffée sur les chaînes linéaires de PLMA. Pour déterminer si le dépôt ayant décanté est bien un dépôt de PCBM pur, une analyse RMN est réalisée. En effet, il est possible que certains monomères se soient greffés sur le PCBM sans avoir pu polymériser suffisamment pour être soluble dans l'éther diéthylique.

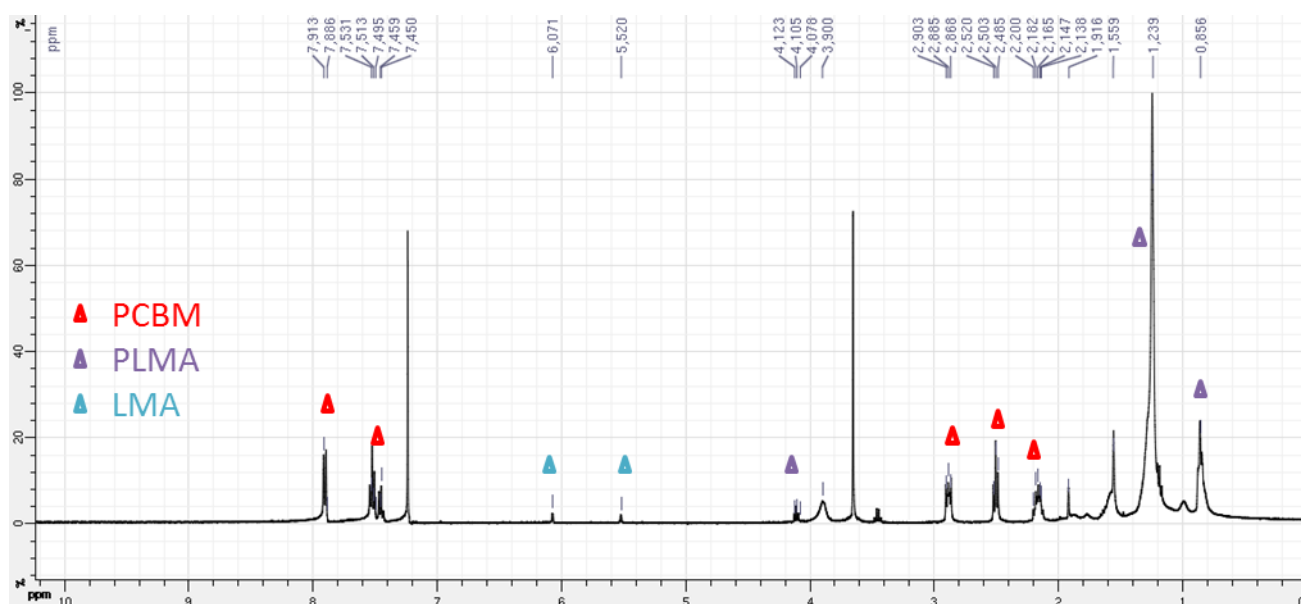


Figure III-79: Spectre RMN ^1H du PCBM après lavage à l'éther diéthylique

Sur la Figure III-79 est représenté le spectre RMN du proton du PCBM centrifugé après la solubilisation du PLMA dans l'éther diéthylique. Le pic à $\delta = 1,56$ ppm est spécifique du polymère PLMA. Une partie du polymère est donc restée greffée au PCBM alors qu'il aurait dû être solubilisé. Cependant, les pics à $\delta = 5,52$ et $6,07$ ppm correspondent aux protons de la double liaison du groupement méthacrylate. Ceux-ci ne sont pas censés être présents sur le spectre si la totalité du méthacrylate de lauryle avait polymérisé, car ils réagissent pour former la chaîne principale du polymère. Selon le spectre RMN, la proportion de LMA encore présente est de 5,6% molaire par rapport au PLMA.

A la vue de ces résultats, une hypothèse serait que la présence de PCBM empêche la conversion totale du LMA en PLMA. La présence de PCBM dans la fraction soluble du PLMA après centrifugation prouve que le PCBM est greffé à hauteur de 30% massique sur les chaînes polymères. En extrapolant, lors de la formation du réseau tridimensionnel, le PCBM n'est pas seulement emprisonné dans un maillage, il est aussi greffé à celui-ci.

En perspective, il serait intéressant d'utiliser une méthode classiquement adoptée pour vérifier le greffage de chromophore. Ainsi, une analyse du produit de polymérisation PLMA/PCBM par une chromatographie liquide avec double détecteur serait à envisager pour approfondir l'étude du greffage. Un réfractomètre détecte toutes les espèces présentes dans le mélange et un détecteur UV détecte le chromophore, ici le PCBM. Si le PCBM est bien greffé sur le polymère, il y aura présence de deux pics : un pic représentatif du PCBM ainsi qu'un autre pour le polymère/PCBM. S'il n'y a pas de greffage, seul le pic du PCBM sera détecté.

Nous venons de définir les conditions d'élaboration des réseaux contenant du PCBM ainsi que leur caractérisation. Dans la partie suivante, nous nous étudierons sur l'insertion des différents réseaux polyméthacrylate d'alkyle au sein de la couche active complète, c'est-à-dire avec le P3HT et le PCBM.

III. Etude de la couche active modifiée

Dans cette partie, la couche active est étudiée dans sa totalité (P3HT,PCBM et polyméthacrylate d'alkyle) mais de manière isolée, c'est-à-dire qu'elle ne s'insère pas au sein d'une cellule photovoltaïque. La couche active modifiée a été comparée à une couche active de référence. Cette dernière est composée d'un mélange P3HT:PCBM sous forme d'hétérojonction en volume. Le ratio adopté pour tous les essais est de 1:0,8, composition la plus généralement utilisée dans les dispositifs photovoltaïques. Pour les deux systèmes, le traitement thermique utilisé sera de 15 minutes à 150°C afin d'être certains, notamment dans le cas de la couche active modifiée, qu'il y ait la polymérisation/réticulation des monomères méthacrylate.

Après avoir caractérisé le réseau polyméthacrylate d'alkyle, seul ou en présence de PCBM, il est ensuite nécessaire de déterminer les modifications subies par la couche active lors de l'introduction de ce réseau et/ou de ses précurseurs.

III.1. Structuration du mélange P3HT:PCBM en présence de méthacrylates d'alkyle

III.1.a. Sans traitement thermique

Dans un premier temps, une étude préliminaire des couches actives a été réalisée pour déterminer si l'ajout du troisième constituant modifie le comportement initial de la couche active. En effet, lors des différents dépôts, il apparaît que les couches actives ne possèdent plus la même couleur qu'une couche active « standard » P3HT:PCBM. Ainsi, comme le présente la Figure III-80, le dépôt de P3HT:PCBM est de couleur rosé, celui possédant 5% massique de BDMA:BMA est fuchsia alors que celui 50% massique de BDMA:BMA est violet foncé. Ces modifications de couleur sont indépendantes de la longueur de la chaîne alkyle du monomère utilisé. Des dépôts faits à partir de mélanges P3HT:PCBM et DDMA:LMA ont été réalisés et montrent les mêmes nuances de couleur.



Figure III-80: Dépôts de P3HT:PCBM, P3HT:PCBM:5%(DDMA:LMA), P3HT:PCBM:50%(DDMA:LMA) (de gauche à droite)

Une étude par spectroscopie UV-visible est menée pour observer les variations d'absorbance des matériaux qui mènent à ce changement de couleur. Sachant que les différents monomères méthacrylate ne possèdent pas de chromophores et donc n'absorbent pas dans le domaine du visible (voir en annexes), une série de mesures en spectroscopie UV-Visible a donc été réalisée sur des dépôts réalisés à partir de mélange P3HT:PCBM avec des quantités croissantes de monomères méthacrylate.

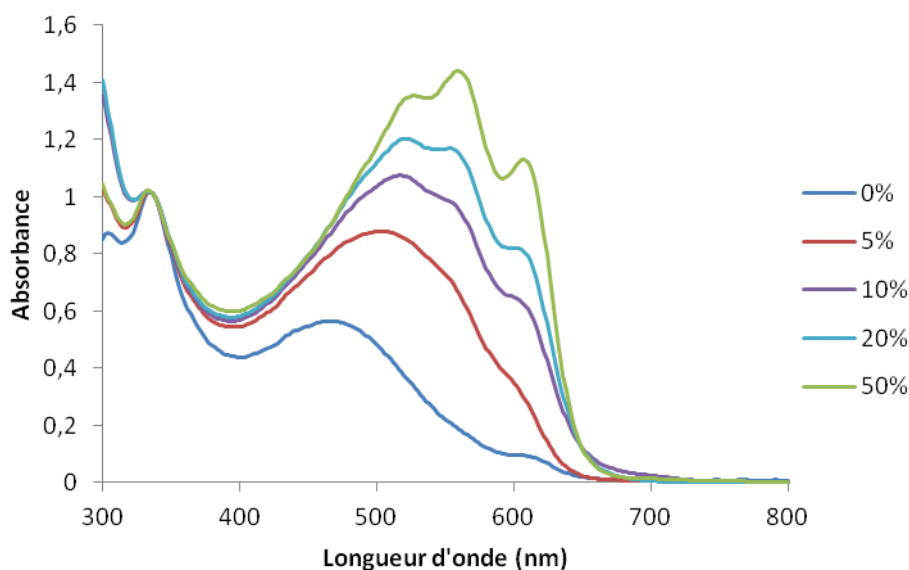


Figure III-81: Spectres UV-visible des couches P3HT:PCBM:(BDMA:BMA) avec 0%, 5%, 10%, 20% et 50% de méthacrylate déposées sur verre sans traitement thermique

Les spectres UV-visible normalisés par rapport au pic à 338 nm des différents échantillons sont représentés Figure III-81. Cette bande d'absorption (338 nm) correspond au λ_{max} du PCBM. La large bande allant de 400 à 650 nm représente celle du P3HT. Pour des quantités croissantes de méthacrylate, un déplacement bathochrome des maxima d'absorption du P3HT est observé justifiant le changement de couleur des dépôts. Cette modification est beaucoup plus prononcée pour une quantité ajoutée de monomère de 50%, mais un déplacement du maximum d'absorbance vers le

rouge est toutefois observable à partir d'un ajout de 5%. Ainsi, il existe une structuration du mélange P3HT:PCBM par la présence des monomères méthacrylate, avant même la formation du réseau. La présence des monomères méthacrylate fait apparaître une structure vibronique fine, absente dans le cas du mélange P3HT:PCBM pur sans traitement thermique (courbe à 0%). Elles sont attribuables à des couplages électron-phonon qui résultent d'une rigidification de la structure induite par les monomères méthacrylate. Ce comportement s'explique d'une part par une augmentation de la planéité du système conjugué à l'état solide et d'autre part par les interactions π - π^* entre les chaînes conjuguées¹⁷, l'ajout d'un additif au sein de la couche active engendre une structuration du P3HT. Les différents épaulements montrent une plus grande cristallinité du P3HT en partie grâce au π -stacking. De plus, quand la quantité de méthacrylate augmente, l'absorption entre 500 et 650 nm du P3HT dans les films est plus importante. La concentration en P3HT et en PCBM dans les mélanges étant constante avant dépôt par spin-coating, la proportion des constituants doit être conservée. Or il semblerait que le pic caractéristique du PCBM (338 nm) diminue lorsque la quantité de monomère méthacrylate augmente. L'hypothèse serait que la disparition de l'absorption du PCBM sur le spectre par modification du coefficient d'extinction molaire du PCBM traduise la croissance des cristallites de PCBM¹⁸.

III.1.b. Avec traitement thermique

Dans un second temps, ces différentes couches subissent un traitement thermique de 15 minutes à 150°C sous atmosphère inerte. Ainsi après traitement thermique, il y a une réorganisation du P3HT, augmentant potentiellement sa cristallinité, combinée à la formation du réseau polyméthacrylate d'alkyle au sein de la couche active.

Nous avons voulu tester la stabilité des réseaux obtenus en présence du mélange P3HT:PCBM. Des dépôts de couches actives modifiées (avec des monomères méthacrylate de lauryle) ou non ont été réalisés sur verre. Les substrats ont ensuite été immergés dans du chlorobenzène (solvant commun du P3HT et du PCBM) pendant 1 minute. Les photos de ces essais sont exposées ci-dessous :

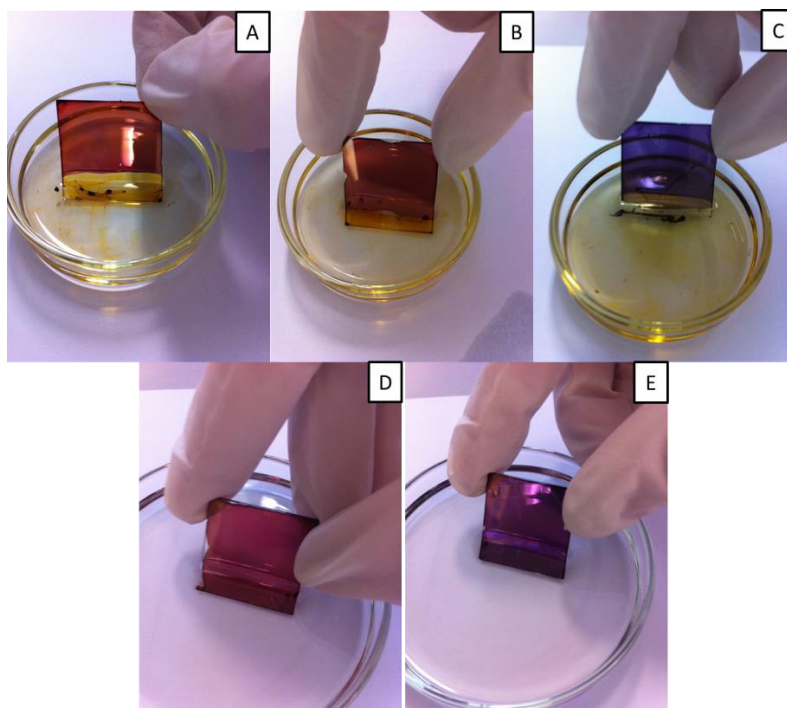


Figure III-82: Essais de solubilisation des couches actives dans le chlorobenzène, sans recuit: P3HT:PCBM (A), P3HT:PCBM:5%(DDMA:LMA) (B), P3HT:PCBM:50%(DDMA:LMA) (C); et avec 15 min de recuit à 150°C : P3HT:PCBM:5%PLMA (D), P3HT:PCBM:50%PLMA (E)

Comme le montre la Figure III-82, les 3 premiers substrats A, B, et C, correspondant respectivement à des dépôts sans recuit de P3HT:PCBM, P3HT:PCBM:5%(DDMA:LMA) et P3HT:PCBM:50%(DDMA:LMA), ont des couches actives solubles dans le chlorobenzène. En revanche, concernant les échantillons ayant subi un recuit à 150°C (15 min) (Figure III-82 [D] et [E]), aucune solubilisation de la couche active n'apparaît. Grâce à la formation du réseau et à son maillage les couches possédant un réseau polyméthacrylate sont devenues insolubles.

Parallèlement, nous avons cherché à savoir si la formation des réseaux modifiait la rigidité (dureté) du réseau par mesure de nanoindentation par microscopie AFM. Ces mesures ont été réalisées au laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire de l'Université Blaise Pascal à Clermont-Ferrand, sur des échantillons P3HT:PCBM et P3HT:PCBM:50% (DDMA:LMA).

Celles-ci sont reportées dans le tableau :

En absence des monomères méthacrylate		En présence des monomères méthacrylate	
Sans recuit	150°C	Sans recuit	150°C
XXX	105 ± 16 MPa	30 ± 10 MPa	156 ± 35 MPa

Tableau III-10 : Mesures de nanoindentation d'échantillons avec ou sans méthacrylates (50% DDMA:LMA) et avec ou sans recuit thermique de 15 min à 150°C

D'après les mesures de nanoindentation du Tableau III-10, le module pour le mélange en absence des monomères méthacrylate et sans recuit n'a pu être réalisé mais on peut émettre l'hypothèse que le module élevé obtenu après recuit est lié à structuration du P3HT formant des zones cristallines. On suppose que la valeur très faible de nanoindentation de l'échantillon modifié sans recuit est due au fait que les monomères sont liquides à température ambiante. Ils jouent donc ici un rôle de plastifiant. En présence des monomères méthacrylate, un durcissement du dépôt après recuit est observé. En effet, les valeurs avant/après recuit montrent une augmentation de 120 MPa environ. De plus, l'échantillon possédant 50% massique de DDMA:LMA présente un module plus important que la référence après recuit. Ceci indique qu'il y a donc eu polymérisation/réticulation des monomères méthacrylate.

Ensuite, il est important de connaître les conséquences de la réticulation sur les caractéristiques optiques du mélange. Pour cela, une étude de spectroscopie UV-visible a été faite sur des couches actives ayant subies un traitement thermique de 15 min à 150°C (Figure III-83). Le réseau utilisé ici est à base de polyméthacrylate de butyle (PBMA).

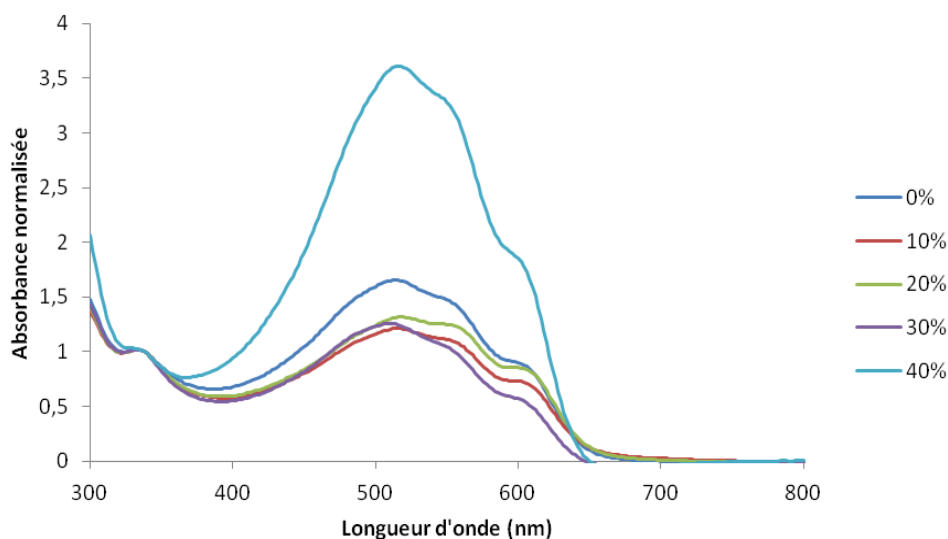


Figure III-83: Spectres UV-visible des couches modifiées de 0 à 40% en PBMA après traitement thermique de 15 min à 150°C

Pour la proportion massique initiale de 40% en monomère méthacrylate, l'absorbance de la bande du P3HT est nettement supérieure à celle du PCBM (338 nm). Pourtant, ceci n'est dû qu'à la normalisation des courbes. En effet, la présentation des spectres UV-visible normalisés sur la bande à 338nm suppose que celle-ci reste inchangée au cours du temps. Or, sur les longueurs d'onde inférieures à 330nm il s'observe une remontée de l'absorbance, ce qui signifie que la contribution du

PCBM est plus faible qu'avant traitement thermique. Là encore il semblerait que, bien qu'avec une même quantité P3HT:PCBM, nous aurions une diminution de l'absorbance du PCBM, certainement liée à la diffusion puis à la cristallisation de celui-ci. Une hypothèse serait que lorsque la quantité de polyméthacrylate augmente, le réseau exerce une contrainte plus importante sur les autres partenaires de la couche active favorisant la cristallisation du PCBM. Sur les autres spectres, la différence en absorption est moins nette et ne permet pas de définir une tendance. Il faut également noter que le traitement thermique, quelle que soit la quantité de monomère méthacrylate permet d'aboutir aux structures vibroniques fines du P3HT caractéristiques des transitions π - π^* .

III.2. Etude du vieillissement thermique

III.2.a. Influence de la couche de PEDOT:PSS sur le vieillissement

Avant de tester le vieillissement thermique de la couche active modifiée par le réseau polyméthacrylate, une étude préliminaire a été réalisée en vue d'évaluer l'influence macroscopique du dépôt de la couche bloquante PEDOT:PSS sur la morphologie de la couche active P3HT:PCBM. La Figure III-84 représente des clichés par microscopie optique du vieillissement thermique de dépôts de P3HT:PCBM, possédant ou non une couche de PEDOT:PSS. Ces vieillissements sont réalisés à 150°C en boîte à gants sous atmosphère contrôlée, et suivis par microscopie optique.

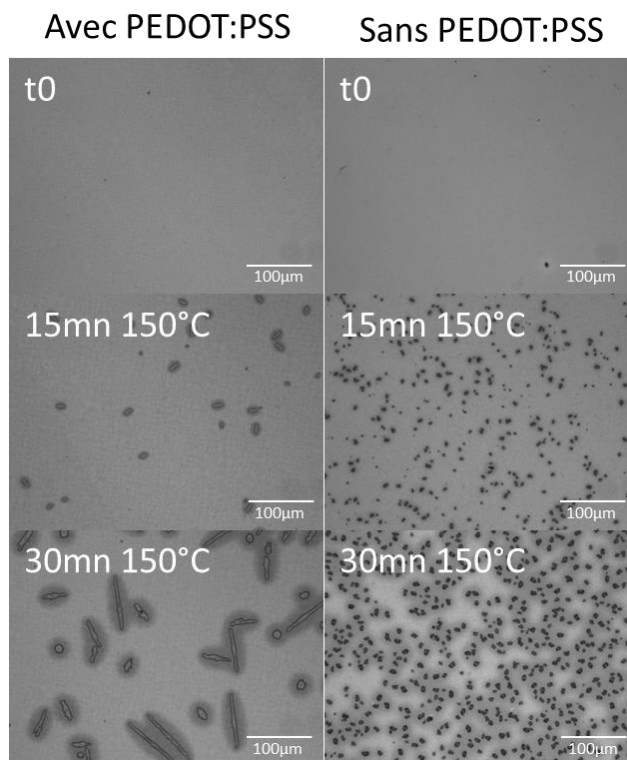


Figure III-84: Images de microscopie optique de couches P3HT:PCBM (1:0,8) avec et sans PEDOT:PSS (déposés sur verre)

La microscopie optique nous permet d'appréhender l'ampleur de la séparation de phase. Ainsi la Figure III-84 montre l'augmentation de la densité de présence des cristaux de PCBM en fonction de la durée du traitement thermique à 150°C. La ségrégation de phase et germination des cristaux de PCBM semblent beaucoup plus rapide dans le cas d'une couche active déposée sur du verre simple que sur du verre avec PEDOT:PSS. De plus, la morphologie des cristaux est différente: avec le PEDOT:PSS les cristaux se présentent sous la forme d'aiguilles de 65 µm de long environ alors que sans PEDOT:PSS, les cristaux sont plus petits et de forme arrondie d'un diamètre de 7,8 µm. L'hypothèse la plus probable qui expliquerait cette différence est la passivation de la surface du verre par le PEDOT:PSS. En effet, malgré le fait que les supports de verre utilisés soient nettoyés dans les conditions optimales, ils sont pourvus d'une rugosité et de défauts liés à leurs fabrications¹⁹. Ces derniers sont a priori des germes de cristallisation pour le PCBM après traitement thermique. Cela expliquerait le nombre important de cristaux lors du dépôt sur verre nu. A l'inverse, la présence de PEDOT:PSS présente une surface plus lisse et dépourvue d'impuretés d'où une germination plus faible mais une augmentation de la taille des cristaux plus importante. Il est donc préférable de considérer et d'étudier le vieillissement avec des couches actives déposées sur une couche de PEDOT:PSS.

III.2.b. Influence de la proportion de mélange méthacrylate dans les couches actives

Il serait maintenant intéressant d'évaluer l'influence du réseau polyméthacrylate sur la cristallisation du PCBM au sein de la couche active. Une grande partie de l'analyse s'est faite à partir d'un mélange 50:50 entre les monomères méthacrylate et diméthacrylate, avec dans tous les cas 2% massique en amorceur (AIBN). Le mélange P3HT:PCBM de référence a été systématiquement refait à chaque série de couches actives à étudier, dans le but de faire une analyse relative de l'influence des réseaux. Une première approche du problème a été d'incorporer 50% massique de précurseurs du réseau au mélange initial P3HT:PCBM. Dans le cas d'un réseau à base de chaînes alkyle lauryle ou butyle (DDMA:LMA ou BDMA:BMA respectivement) les résultats en microscopie sont identiques (Figure III-85).

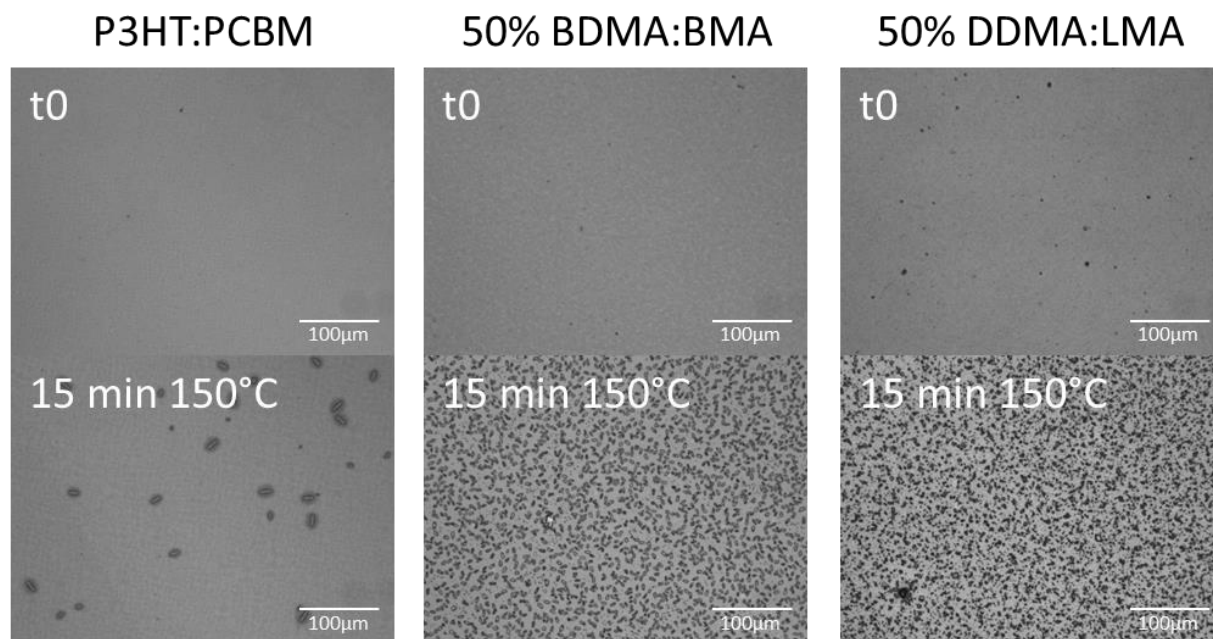


Figure III-85: Microscopies optiques des couches actives de P3HT:PCBM, P3HT:PCBM:50% BDMA:BMA et P3HT:PCBM:50% DDMA:LMA

Les clichés de microscopie optique montrent les dépôts de P3HT:PCBM, P3HT:PCBM:50% BDMA:BMA et P3HT:PCBM:50% DDMA:LMA, avant et après traitement thermique de 15 min à 150°C. En présence du réseau polymère, une grande proportion de cristaux de PCBM se forme après recuit avec beaucoup de sites de germination. Il apparaît donc que le vieillissement soit accéléré lorsque la couche active est composée de 50% de réseau polyméthacrylate, ceci indépendamment de la nature de la chaîne alkyle du polyméthacrylate. Ces résultats confirment la diffusion du PCBM déjà observée en spectroscopie UV-visible lorsqu'il est contraint par un réseau.

Une trop grande proportion du réseau polyméthacrylate d'alkyle semble accélérer la diffusion du PCBM, et n'est en conséquence pas adaptée pour une application photovoltaïque. Nous avons entrepris des essais en partant avec des plus petites proportions de monomères méthacrylate BDMA:BMA. Ces échantillons ont été observés par microscopie optique après différents temps de chauffe à 150°C (Figure III-86).

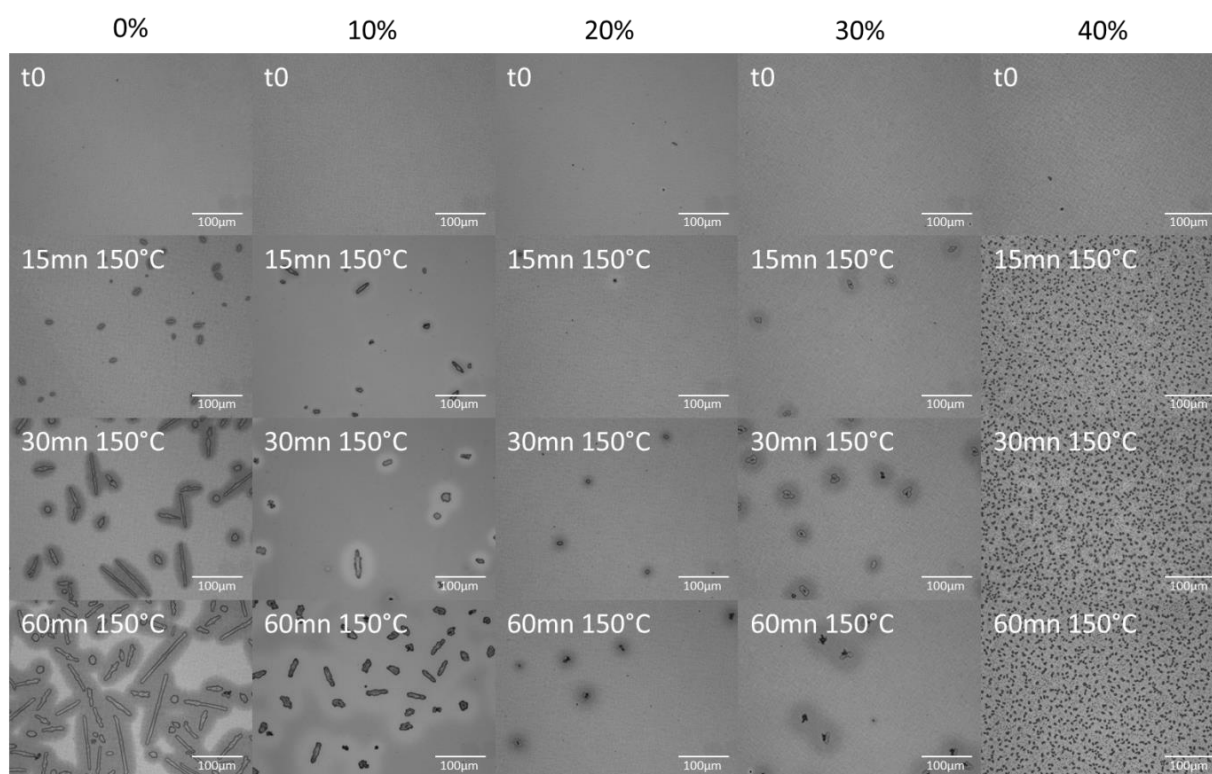


Figure III-86: Microscopies optiques de couches actives avec 0%, 10%, 20%, 30% et 40% de réseau polyméthacrylate de butyle (BDMA:BMA)

Ces images de microscopie ont été réalisées sur des substrats P3HT:PCBM avec des proportions de 0 à 40% de BDMA:BMA, ayant subis des traitements thermiques à 150°C. Il s'observe une augmentation de la formation des cristaux de PCBM, soit en points de nucléation, soit en croissance des cristallites en fonction du temps. Sur les 4 proportions (10, 20, 30 et 40%) en réseau polyméthacrylate de butyle présentées (en proportion 50:50 en BDMA:BMA), seule la proportion de 40% massique semble avoir le même comportement que la couche active possédant une proportion de 50% de réseau butyle. Effectivement, une très grande proportion de points de nucléation est présente dès 15 minutes à 150°C. Un ratio de 40% ne permet pas de limiter la cristallisation de PCBM, bien au contraire. Les autres couches possédant une proportion plus faible en réseau polyméthacrylate présentent cette fois-ci, moins de cristallisation du PCBM que la couche P3HT:PCBM de référence. En effet, quelle que soit la proportion en réseau incorporé entre 10 et 30%, un ralentissement de la croissance des cristaux est visible et ceux-ci sont moins nombreux que dans le cas d'une couche active non modifiée. En ce qui concerne la couche active possédant 10% de réseau polyméthacrylate de butyle, les cristaux observés par microscopie optique conservent une forme allongée alors que dans les 2 autres cas, les cristaux sont plus petits et de forme arrondie. Cette absence d'évolution à 20 et 30 % en polyméthacrylate de butyle peut appuyer l'hypothèse d'un

réseau assez lâche pour pouvoir éviter la ségrégation de phase du PCBM. Pour quantifier l'« efficacité » de la présence du réseau méthacrylate, une analyse d'images a été réalisée pour connaître la surface totale des cristaux sur chaque image de microscopie (Figure III-86) puis nous avons utilisé le logiciel image J pour estimer le taux de cristallisation du PCBM.

Composition en P3HT:PCBM:x% (BDMA:BMA)	Temps de traitement thermique à 150°C			
	0 min	15 min	30 min	60min
0%	0%	0,7%	3,0%	8,9%
10%	0%	0,9%	1,0%	5,4%
20%	0%	0,05%	0,1%	0,4%
30%	0%	0,3%	0,8%	1,1%
40%	0%	11,33%	21,15%	26,17%

Tableau III-11: Aires des cristaux dans les images de P3HT:PCBM et de P3HT:PCBM:x%(BDMA:BMA 50:50)

Pour des traitements thermiques allant jusqu'à 60min à 150°C (Tableau III-11), il apparaît que le taux de cristaux est grandement diminué pour chacune des proportions en comparaison à un mélange P3HT:PCBM simple sauf la composition à 40% de polyméthacrylate comme indiqué précédemment. En effet, la vitesse de cristallisation la plus faible est obtenue après ajout de 20% de polymère avec une cristallisation diminuée de 22 fois par rapport à la référence. Pour la composition à 20% de méthacrylate, nous avons aussi tracé la taille moyenne des cristaux en fonction du temps de recuit (Figure III-87).

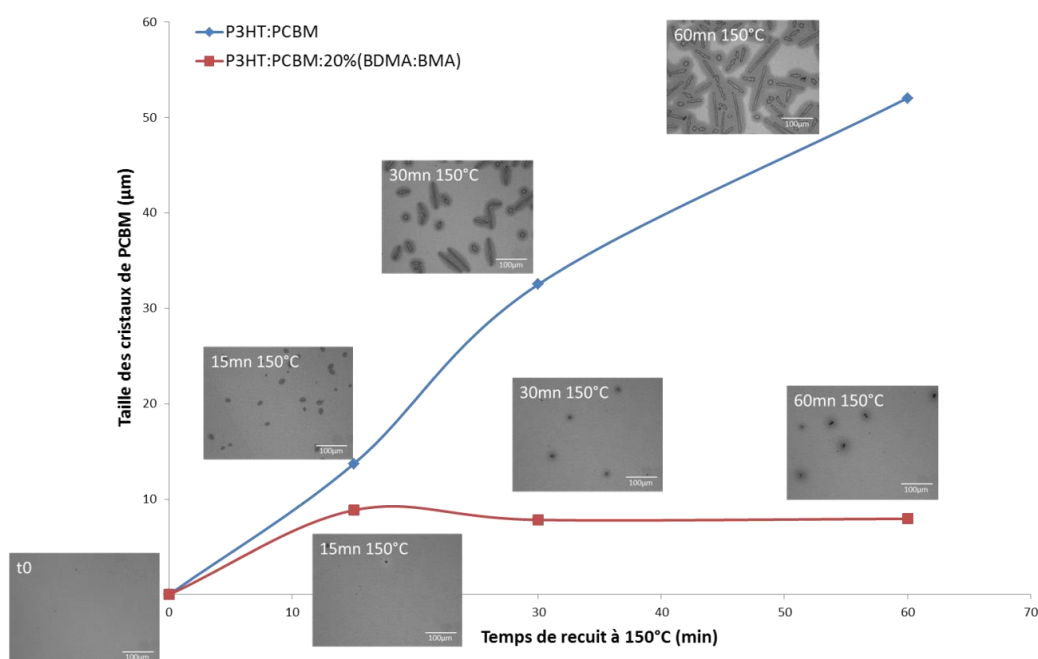


Figure III-87: Taille des cristaux de PCBM lors d'un recuit thermique pour une couche de P3HT:PCBM et de P3HT:PCBM:20%(BDMA:BMA)

D'après la Figure III-87, le taux de cristallisation (reporté également dans le Tableau III-11) est dépendant du temps de recuit dans le mélange de référence. Dans le cas du mélange modifié par 20% BDMA:BMA, nous remarquons dès les premières minutes de temps de recuit, très peu de points de nucléation. De plus, pour ce même mélange, la germination des cristaux est également plus faible conduisant surtout une diminution de la croissance cristalline.

La présence de réseau au sein de la couche active ralentit donc bien la ségrégation de phase induite par un vieillissement thermique.

Mise en évidence des cristaux de PCBM par microscopie confocale

Au cours de cette étude, nous avons également étudié la formation des cristaux de PCBM, par microscopie confocale, technique peu ou jamais utilisée à notre connaissance pour ce type d'étude. Cette technique de caractérisation visualise par imagerie la morphologie du matériau à la fois par fluorescence et par transmission.

La Figure III-88 présente les clichés de microscopie par fluorescence confocale des composés de références que sont le PEDOT:PSS comme couche bloquante dans le dispositif, le PCBM comme matériau accepteur et le P3HT comme matériau donneur. Il est important, dans un premier temps de bien connaître le comportement en fluorescence et la morphologie à l'échelle microscopique des composés de départ.

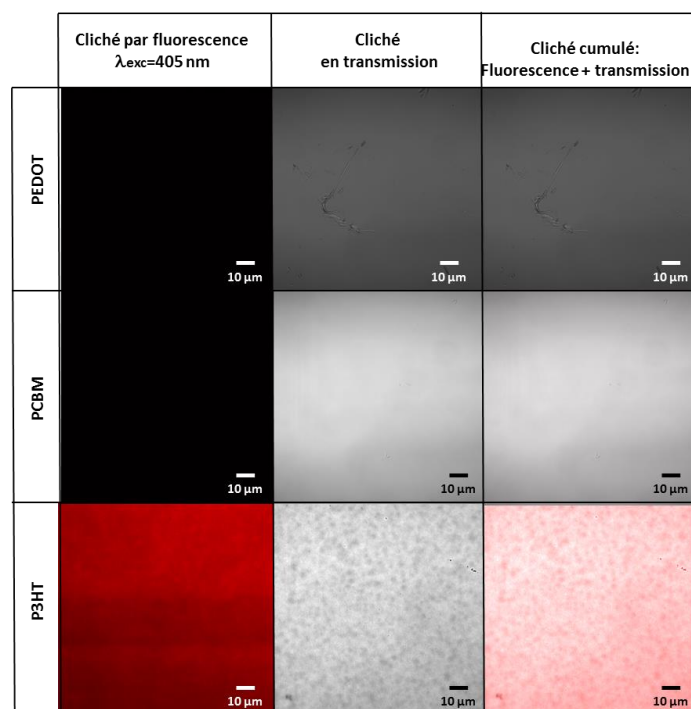


Figure III-88 : Microscopies confocales de surface des couches PEDOT:PSS, PCBM et P3HT

A l'étude de la Figure III-88, il ne s'observe pas de fluorescence pour le PEDOT:PSS, ni pour le PCBM. En revanche, le P3HT pur apporte un signal fluorescent et une morphologie homogène. Si les polymères donneurs que sont le PEDOT:PSS et le P3HT sont analysés par spectroscopie de fluorescence, nous observons également une fluorescence à 625 nm ($\lambda_{ex}=550$ nm) pour le P3HT et pas de fluorescence pour le PEDOT:PSS (la couche est trop fine pour observer un signal) (Figure III-89).

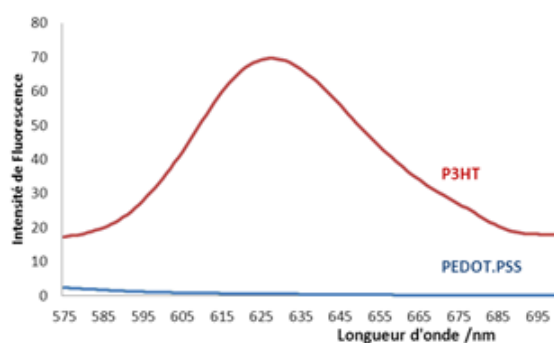


Figure III-89: Spectres de fluorescence des couches PEDOT:PSS et P3HT ($\lambda_{ex}=550$ nm)

La Figure III-90 compare l'évolution de la morphologie à l'échelle du micromètre d'un film de référence P3HT:PCBM à celle d'un film à base de mélange ternaire à 20% massique de polyméthacrylate de butyle pour des temps de stockage à l'air allant jusqu'à 1000 h.

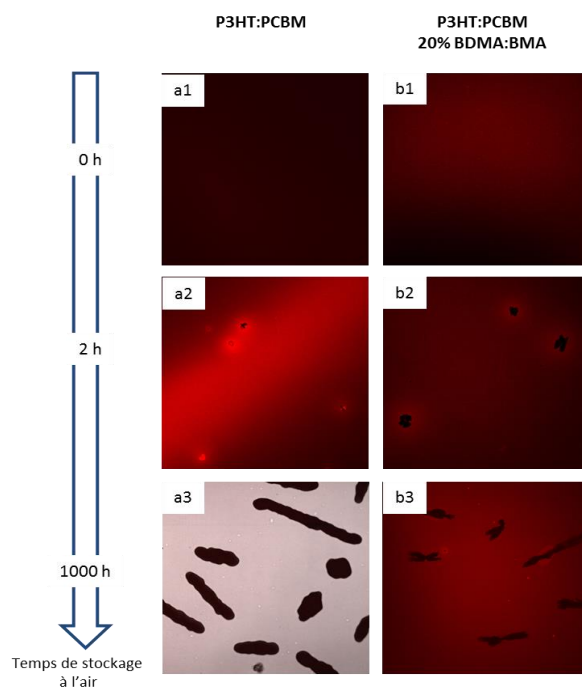


Figure III-90: Images de microscopies confocales en fonction du temps de stockage et après un recuit initial à 150°C des mélanges a) P3HT:PCBM (1:0,8) et b) des mélanges P3HT:PCBM:20%PBMA

Après leur mise en œuvre (cliché a1 et b1) et un recuit court de 15 mn à 150°C, l'échantillon de référence ainsi que celui avec le réseau méthacrylate présentent une distribution homogène du P3HT. L'absence ou la faible fluorescence ($\lambda_{exc}=405$ nm) semble signifier une extinction de luminescence liée à la proximité du P3HT avec le PCBM permettant un transfert de charges. En revanche après 2 heures à l'air, les films a2 et b2 présentent des germes cristallins de couleur noire, plutôt arrondies avec des halos fluorescents entourant les cristaux. L'absence de fluorescence des cristaux serait caractéristique du PCBM : l'enrichissement en PCBM des agrégats cristallins via la migration du PCBM vers ces derniers engendre un appauvrissement en PCBM à la périphérie des agrégats réduisant le phénomène de quenching d'où l'apparition de la fluorescence du P3HT.

Comme le montrent les clichés a3 et b3 de la Figure III-90, la taille des agrégats dans les films augmente progressivement avec le temps de stockage. Nous remarquons une nette différence de morphologie suivant le mélange : dans le cas du mélange P3HT:PCBM pur, les cristaux sont plutôt sous forme d'aiguilles arrondies alors qu'en présence du réseau polyméthacrylate de butyle, les cristaux sont plus fins et plus petits.

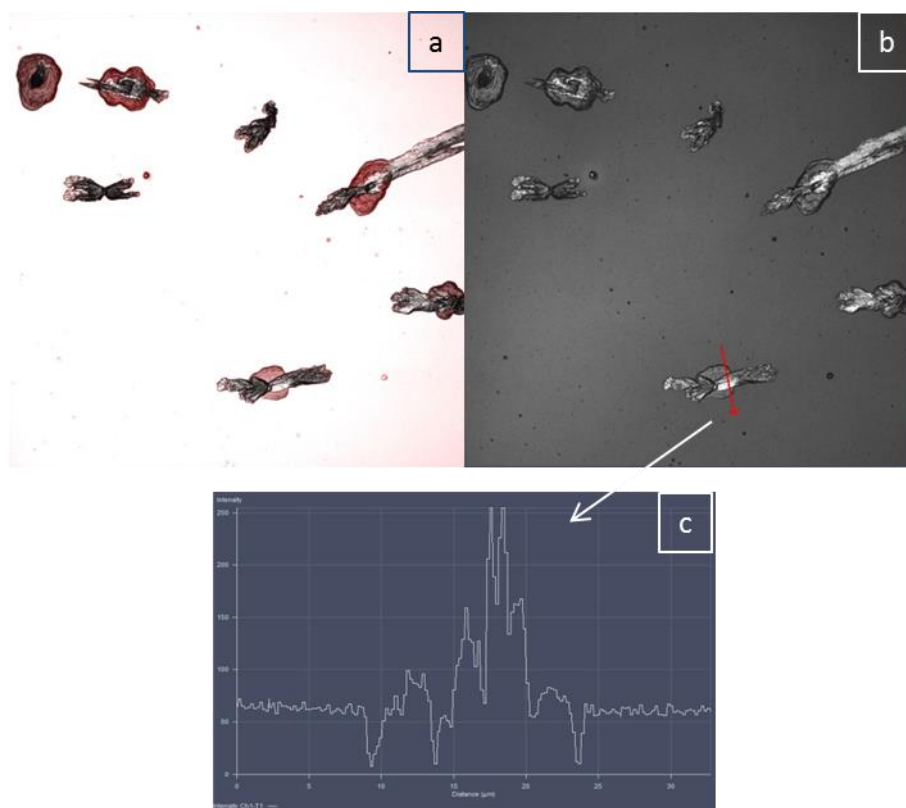


Figure III-91 : Images de microscopies confocales, après un recuit initial à 150°C du mélange P3HT :PCBM : 20%BDMA :BMA et stockées 1000h à l'air. a) image cumulée fluorescence et réflexion, b) image en réflexion, c) profil de l'image délimité par la flèche rouge de b)

Si la forme des cristallites est observée par microscopie confocale en réflexion pour le mélange de P3HT:PCBM:20%(PBMA), (Figure III-91 a et b), il semblerait que la croissance cristalline se développe selon l'axe z (selon l'axe vertical par rapport au support). Pour chacun des cristaux observés, nous constatons une nucléation émanant du centre du cristal, et une croissance du PCBM (cristaux non luminescents) en dehors du plan du film. Le profil d'une section d'un cristal confirme ces propos avec des intensités importantes selon l'axe z (Figure III-91 c). De plus, autour du cristal de PCBM, un halo fluorescent est bien présent traduisant la présence de P3HT en présence de PCBM appauvri (la concentration en PCBM autour du cristal formé est très faible limitant le quenching et permettant au P3HT de fluorescer). En comparant avec le mélange P3HT:PCBM pur, il semblerait que la croissance cristalline du PCBM soit ralentie voire bloquée à l'intérieur du réseau de polyméthacrylate de butyle. En conclusion, la présence du réseau polyméthacrylate stoppe la diffusion du PCBM et donc la formation de ses cristaux au sein de la couche active P3HT:PCBM.

III.3. Etude du vieillissement photochimique

Un second type de vieillissement a été étudié, le vieillissement par irradiation UV (voir en annexes). Cette étude a été réalisée au laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire de l'Université Blaise Pascal à Clermont-Ferrand. Lors des analyses par microscopie optique, la couche comportant une proportion de 20% de BDMA:BMA présente le meilleur ralentissement de la formation des cristaux de PCBM. Cette couche active modifiée a donc été choisie pour un vieillissement photochimique.

Les échantillons de référence (P3HT:PCBM 1:0,8) et les échantillons de P3HT:PCBM: 20% (PBMA) ont subi 2 types de vieillissement :

- une irradiation UV ou photooxydation à l'air ambiant
- une irradiation UV en absence d'oxygène ou photolyse

Dans ce deuxième cas, les échantillons ont été scellés dans des tubes sous vide primaire. Ils correspondent à une couche active d'une cellule bien encapsulée.

Photooxydation à l'air ambiant :

Les substrats ont été irradiés dans des enceintes SEPAP (voir annexes), pendant environ 130 heures. Un suivi par spectrométrie UV-visible a été réalisé sur les échantillons, et l'évolution de l'absorbance maximale du P3HT a plus particulièrement été étudiée (Figure III-92).

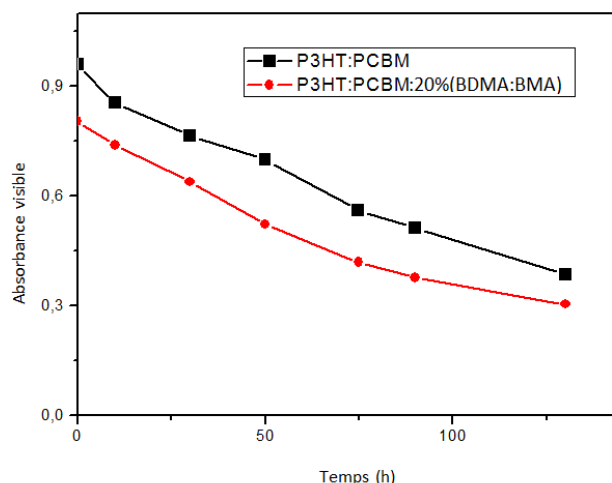


Figure III-92: Evolution de l'absorbance maximale (à 516 nm) des échantillons en fonction du temps d'irradiation

La couche active P3HT:PCBM est instable en photooxydation : la Figure III-92 fait apparaître une décroissance de l'absorbance en fonction du temps d'irradiation. En effet, l'oxygène de l'air combiné à une irradiation mène à une dégradation relativement rapide du pic à 516 nm correspondant au P3HT (Figure III-92). Les 2 couches actives évoluent de la même manière au cours du temps. Le fait d'avoir ajouté un réseau PBMA au sein du mélange P3HT:PCBM ne modifie pas la vitesse de photooxydation. Il n'y a pas de protection ni surtout de dégradation induite par la présence du réseau polyméthacrylate de butyle.

Photolyse en absence d'oxygène :

Parallèlement, des échantillons sont placés dans des tubes sous vide primaire, donc en absence d'oxygène. Ces échantillons reproduisant l'évolution d'une cellule encapsulée sont ensuite irradiés en enceinte SEPAP. Dans cette analyse, 2 types de substrat ont été utilisés : une lame de verre et des plaques de KBr. Le dépôt sur lame de verre aura une évolution plus proche de la couche active dans une cellule photovoltaïque, mais le verre n'est pas transparent sur toute la gamme spectrale étudiée, il faut alors utiliser des plaques de KBr.

La couche active de référence P3HT:PCBM est également instable sous irradiation en absence d'oxygène, cependant à une vitesse beaucoup plus lente que sous irradiation à l'air ambiant. Les analyses ont donc été faites à $t=0$, 1000 et 2000h d'irradiation. Nous avons suivi l'évolution du pic relatif au P3HT sous illumination en spectroscopie UV-Visible, tout d'abord sur simple lame de verre :

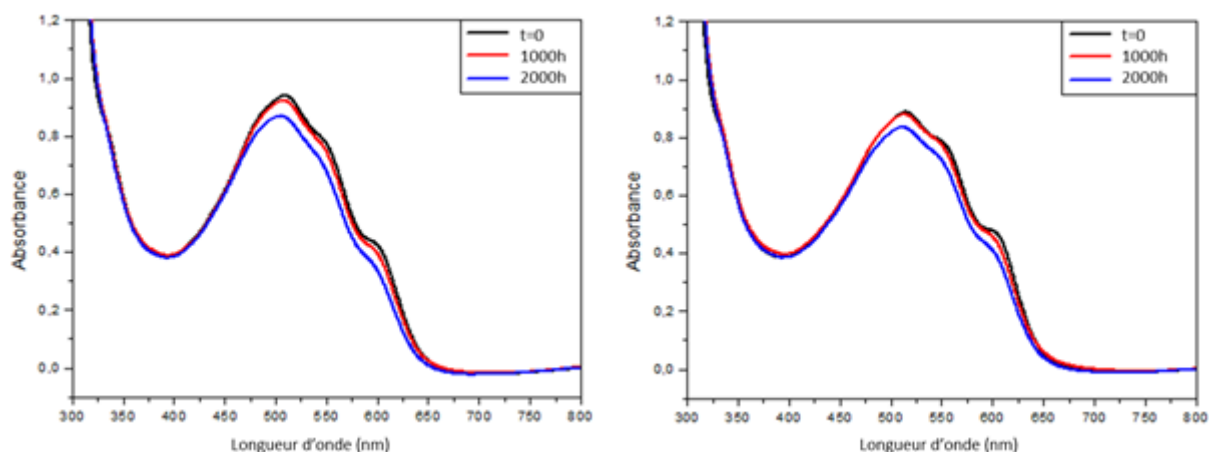


Figure III-93 : Spectres UV-visible du P3HT:PCBM (à gauche) et du P3HT:PCBM:20%(PBMA) (à droite) à différents temps d'irradiation en absence d'oxygène sur lames de verre

Les spectres UV-visible du P3HT:PCBM et du P3HT:PCBM:20%PBMA sont reportés Figure III-93. Une nouvelle fois, les matériaux présentent la même tendance dans leur évolution. La présence de réseau PBMA ne semble pas améliorer ni abaisser la stabilité photochimique de la couche active. Cependant, sur lame de verre, la bande du PCBM à 338 nm n'est pas visible. Afin d'obtenir plus d'informations sur l'évolution de la bande caractéristique du PCBM, des suivis par spectrométrie UV-visible ont alors été réalisés, sur des plaques de KBr :

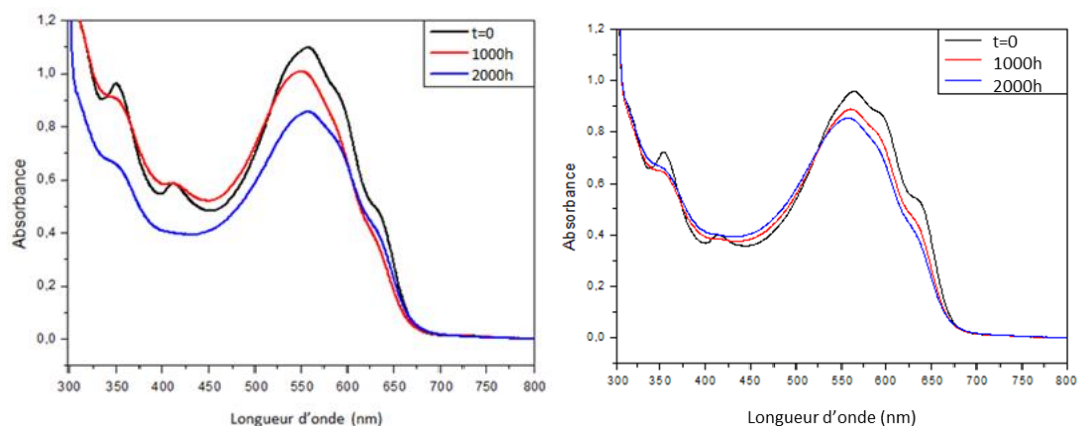


Figure III-94: Spectres UV-visible du P3HT:PCBM (à gauche) et du P3HT:PCBM:20%(PBMA) (à droite) à différents temps d'irradiation en absence d'oxygène sur plaques de KBr

Il est à noter que les spectres présentent une bande à 420 nm qui n'appartient ni au P3HT ni au PCBM. Cependant, celle-ci disparaît après irradiation, et correspond probablement à une impureté présente à t=0.

Ces 2 spectres représentent l'évolution d'une couche de P3HT:PCBM et de P3HT:PCBM:20% PBMA sur des plaques de KBr. La présence de réseau polyméthacrylate de butyle ne modifie pas l'évolution de l'agrégation du PCBM après 1000h d'irradiation. En effet, la bande représentative du PCBM (338 nm) diminue de la même manière pour les deux couches actives, ce qui indique une formation de cristallites de PCBM. Après 2000h, l'intensité de la bande correspondant au P3HT à 550 nm semble diminuer plus rapidement dans le cas du P3HT:PCBM. Une dégradation partielle du P3HT est donc plus accentuée que dans le cas de l'échantillon de P3HT:PCBM:20% PBMA.

Dans ce cas d'une cellule « encapsulée », à l'abri de l'oxygène et/ou de l'eau, le suivi par spectroscopie infrarouge a été entrepris dans le but de mieux comprendre l'évolution de chacun des substituants sous illumination. Ces suivis infrarouges ont été réalisés sur les 2 échantillons en absence d'oxygène pendant une irradiation UV de 2000 heures:

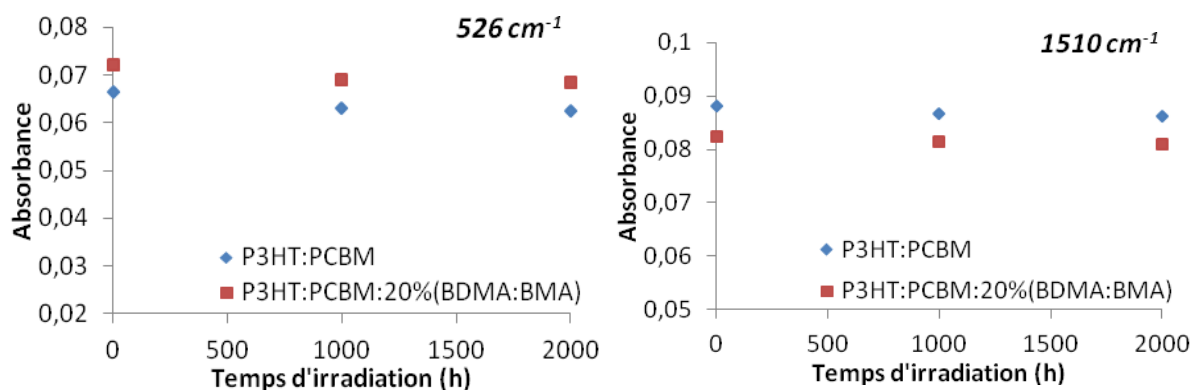


Figure III-95 : Suivi infrarouge des pics à 526 cm⁻¹ et 1510cm⁻¹ au cours d'une irradiation en atmosphère inerte

Sur la Figure III-95 sont représentés les suivis de la bande C=C du thiophène à 1510 cm⁻¹ et celle de la cage du fullerène à 526 cm⁻¹. Les 2 bandes représentatives présentent la même évolution dans le cas d'une couche active P3HT:PCBM comme dans le cas d'une couche modifiée par un réseau PBMA.

Sur ces suivis UV-visible et infrarouge, la modification de la couche active n'influe pas sur l'évolution de la vitesse de photolyse. En effet, les intensités des pics représentatifs du P3HT ou du PCBM diminuent de la même façon dans le cas d'une couche active de référence comme dans le cas d'une couche active modifiée par 20% de PBMA. De plus, les échantillons semblent présenter la même tendance à l'air libre ou sous atmosphère contrôlée. La modification par un réseau polyméthacrylate de butyle ne protège pas la couche active d'une irradiation mais surtout, il n'accélère pas sa dégradation. La présence d'un semi-RIP à base de polyméthacrylate d'alkyle ne représente pas un facteur de dégradation photochimique.

IV. Intégration du système dans les cellules photovoltaïques organiques

IV.1. Influence du traitement thermique sur les données photovoltaïques

Il a été décrit dans la littérature qu'un traitement thermique sur une cellule photovoltaïque organique à base de P3HT:PCBM améliore ses performances photovoltaïques²⁰. Ce traitement sert à optimiser les domaines donneur/accepteur en organisant les chaînes de P3HT afin qu'elles permettent un meilleur transport des trous au sein de la couche active grâce à une amélioration du π -stacking. Cependant, dans certains cas un recuit n'est pas nécessaire²¹. En effet, des additifs ajoutés au mélange de la couche active permettent de supprimer l'étape de traitement thermique (solvent annealing). Dans notre cas, les spectres UV-visible présentés sur la Figure III-81 ont montré une structuration des chaînes P3HT entre elles, par l'apparition de bandes plus fines en comparaison à un mélange P3HT:PCBM « classique » avec les monomères méthacrylate. Dans ce cas, il est envisageable de s'affranchir du traitement thermique sur les cellules tout en conservant l'organisation des chaînes de P3HT. Afin de démontrer l'influence éventuelle du traitement thermique, une comparaison des données photovoltaïques a donc été réalisée sur des cellules sans ou avec traitement thermique à 150°C. Dans le protocole utilisé lors de l'élaboration des cellules, le traitement thermique survient après le dépôt de la cathode en aluminium²² (protocole en annexe) et combine toujours polymérisation/réticulation et recuit de la cellule. Il est ainsi possible d'utiliser la même cellule pour observer l'influence de différents temps de traitement thermique sur les paramètres photovoltaïques.

Une première série de mesures a été réalisée sur des cellules à base de P3HT:PCBM et d'un réseau polyméthacrylate PBMA (50:50) contenant de 0 à 40% massique de précurseurs du réseau. Les caractéristiques photovoltaïques mesurées sous illumination AM 1.5 sont reportées dans le Tableau III-12.

Composition	Isc (mA)	Voc (V)	FF (%)	η (%)	Isc (mA)	Voc (V)	FF (%)	η (%)
	(avant traitement thermique)				(après 15 min à 150°C)			
0%	1,11±0,1	0,29±0,05	30%±3	0,64±0,07	2,27±0,2	0,6±0,01	38%±4	3,47±0,9
10%	1,43±0,1	0,41±0,01	32%±3	1,29±0,07	1,64±0,2	0,59±0,05	38%±3	2,51±0,5
20%	0,94±0,08	0,34±0,08	37%±0,1	0,67±0,08	2,01±0,7	0,59±0,03	44%±8	2,92±1
30%	0,22±0,03	0,15±0,01	33%±2	0,07±0,01	0,77±0,05	0,57±0,01	34%±1	0,90±0,03
40%	0,21±0,03	0,14±0,01	34%±0,7	0,06±0,02	0,74±0,2	0,56±0,03	34%±3	0,88±0,6

Tableau III-12: Caractéristiques photovoltaïques sous AM 1.5 des cellules à base de P3HT:PCBM et contenant 0%, 10%, 20%, 30% et 40% massique de réseau polyméthacrylate à base de BDMA:BMA, avant et après traitement thermique

Les données photovoltaïques reportées dans le tableau et sur la Figure III-96 comportent des I_{sc} variant de 0,16 à 2,27 mA pour les différentes proportions avant ou après traitement thermique. La V_{oc} , quant à elle, évolue de 0,14 à 0,6 V, le FF de 30 à 46%, et toutes ces valeurs mènent à des rendements de 0,05 à 3,47%. D'après ces données, le rendement photovoltaïque η dans chaque cas est nettement amélioré après traitement thermique. L'organisation des chaînes de P3HT, bien que « meilleure » dans les mélanges contenant une fraction massique de monomères méthacrylate, a besoin d'un traitement thermique pour que les caractéristiques photovoltaïques soient optimisées. En effet, chaque paramètre pris indépendamment est amélioré après traitement thermique de 15 min à 150°C sous atmosphère inerte. Cependant, si seules les valeurs sans traitement thermique sont observées, il est notable que chacune d'elle est meilleure dans le cas d'une composition comportant 10% massique de précurseurs du réseau polyméthacrylate par rapport à la référence. Ainsi la densité de courant d'une composition de 10% est supérieure de 23% à celle d'un P3HT:PCBM référence, la tension en circuit ouvert présente une amélioration de 30%. Le facteur de forme est sensiblement identique. Toutes ces données compilées mènent à un rendement doublé. Quant aux performances photovoltaïques de la cellule possédant 20% de monomères méthacrylate, à l'état initial elles sont similaires à celles de la référence.

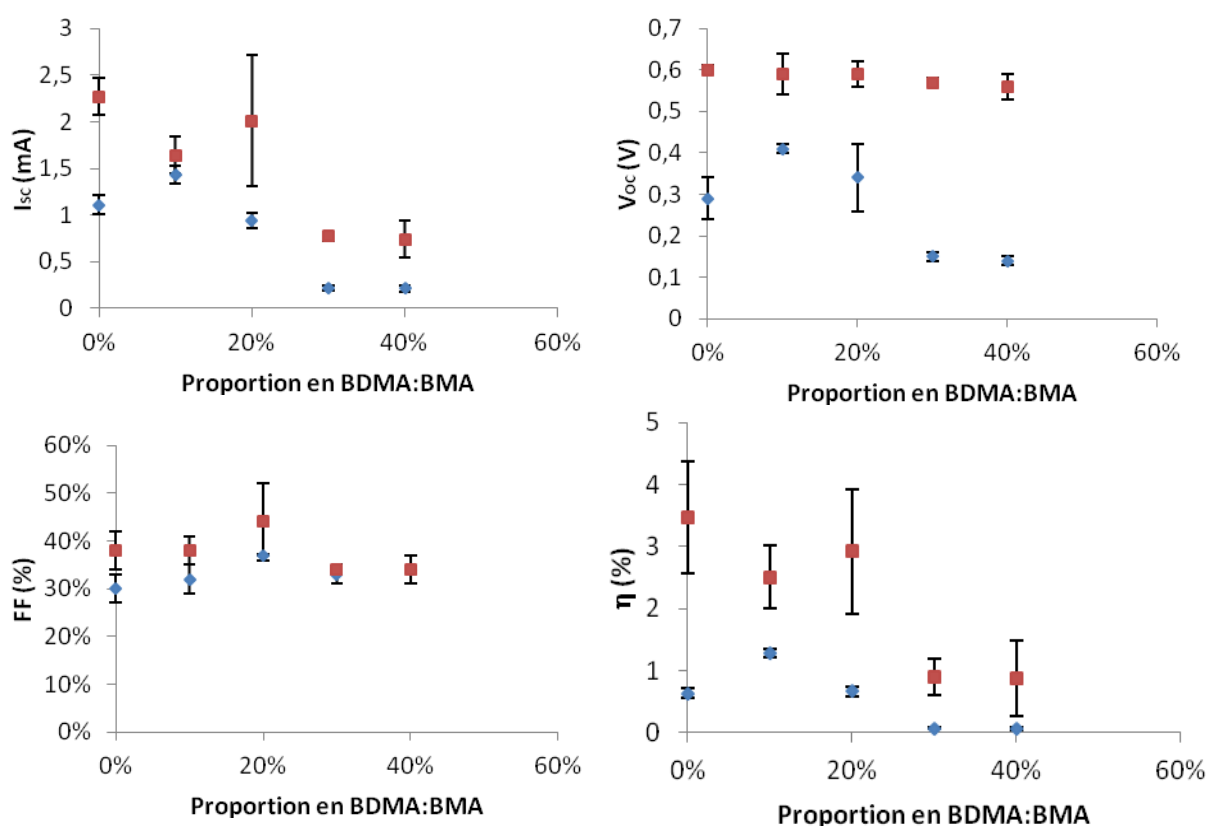


Figure III-96: Caractéristiques photovoltaïques des cellules à base de P3HT:PCBM et contenant 0%, 10%, 20%, 30% et 40% massique de BDMA:BMA, avant (♦) et après traitement thermique (■)

Après 15 min à 150°C, les tensions en circuit ouvert V_{oc} des cellules sont les mêmes quel que soit le taux de BDMA:BMA. La V_{oc} traduit la différence énergétique entre le niveau de la HOMO du matériau donneur et du niveau de la LUMO du matériau accepteur. Dans notre cas, le fait que les valeurs soient égales montre que la présence du réseau polyméthacrylate (donc après traitement thermique) n'affecte en rien l'interaction entre matériau donneur et matériau accepteur. Les facteurs de forme des compositions de 0 et 10% sont identiques, en revanche, celui de la proportion de 20% est un peu supérieur, ce qui nous laisse suggérer une meilleure interface couche active/électrode.

A ce stade de l'étude et après traitement thermique, la référence conserve un rendement photovoltaïque légèrement supérieur aux cellules modifiées. Il nous faut maintenant étudier l'influence de l'incorporation d'un réseau polyméthacrylate de butyle sur la stabilité des cellules au cours d'un vieillissement accéléré.

IV.2. Influence de la présence du réseau sur la stabilité photovoltaïque : Vieillissement thermique

Récemment un consensus des protocoles de test de stabilité a été décrit²³. Celui-ci indique certaines normes à respecter pour des comparaisons de durée de vie de cellules, notamment avec un test réglementaire de 85°C maximum. Pour un vieillissement à l'obscurité, le tableau suivant est donné :

Type de vieillissement	ISOS-D-1	ISOS-D-2	ISOS-D-3
Illumination	Aucune	Aucune	Aucune
Température	Ambiante	65/85°C	65/85°C
Humidité relative	Ambiante	Ambiante	85%
Environnement	Ambiant	Four	Chambre à atmosphère contrôlée

Tableau III-13: Protocole des tests de stabilité pour vieillissement dans l'obscurité

Les travaux de ce manuscrit ne sont donc pas comparables à ceux utilisant ces normes ISOS, car nous nous sommes focalisés sur la diffusion du PCBM, source principale de dégradation, et qui nécessite une température supérieure pour analyser le vieillissement accéléré.

Un vieillissement thermique accéléré a été réalisé pour observer une possible différence de comportement des différentes cellules photovoltaïques par rapport à un simple vieillissement à température ambiante. Ce traitement thermique est fixé à 150°C sous atmosphère inerte. En effet, à cette température les molécules de PCBM diffusent et cristallisent dans la matrice de P3HT. Ces cristaux de taille microscopique altèrent la morphologie optimale de la couche photo-active²⁴.

Tout d'abord une série de cellules photovoltaïques comportant différentes proportions massiques en PBMA a été réalisée: 0%, 10%, 20%, 30% et 40%. Un vieillissement thermique de plusieurs heures à 150°C est appliqué aux cellules, et les caractéristiques I(V) sont représentées sur les Figure III-97 et Figure III-98.

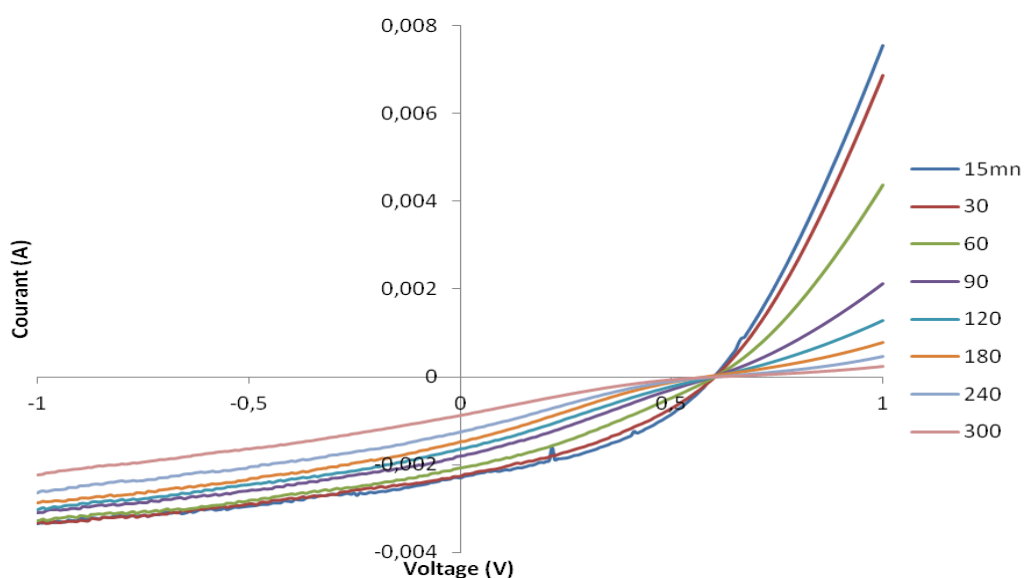


Figure III-97: Caractéristiques I(V) d'une cellule référence P3HT:PCBM 1:0,8 en vieillissement thermique de 300 min à 150°C

Sur la Figure III-97 ci-dessus est représentée l'évolution des caractéristiques I(V) d'une cellule référence P3HT:PCBM subissant un vieillissement thermique de 150°C pendant 5h sous atmosphère inerte. Il est observé que l'effet redresseur caractéristique d'une diode diminue au cours du vieillissement. Cet effet correspond à une augmentation de la résistance série de la cellule (cf. partie I.1.5.f). Le point isobestique de la figure représente la V_{oc} de la cellule. Ce potentiel n'évolue pas au cours du temps et indique très certainement que l'interface aux électrodes ne subit pas de dégradation. Par contre, le courant de court-circuit diminue lorsque la cellule vieillit. Étant donné que l'intensité d'illumination de la cellule, la surface éclairée, la longueur d'onde du rayonnement et la température restent fixes lors des différentes prises de mesures des courbes I(V), le seul paramètre pouvant être modifié et dont dépend I_{sc} est la mobilité des porteurs de charges. Le

courant de court-circuit diminue probablement à cause de la diffusion et cristallisation du PCBM, ce qui mène à des recombinaisons des excitons. Ainsi, la combinaison d'une diminution de la valeur du courant de court-circuit et de la résistance série conduit à une diminution du facteur de forme FF. Ceci s'observe sur la figure par le passage progressif d'une courbe convexe à 15 min de recuit vers une courbe concave à 300 min en dessous de l'axe des abscisses.

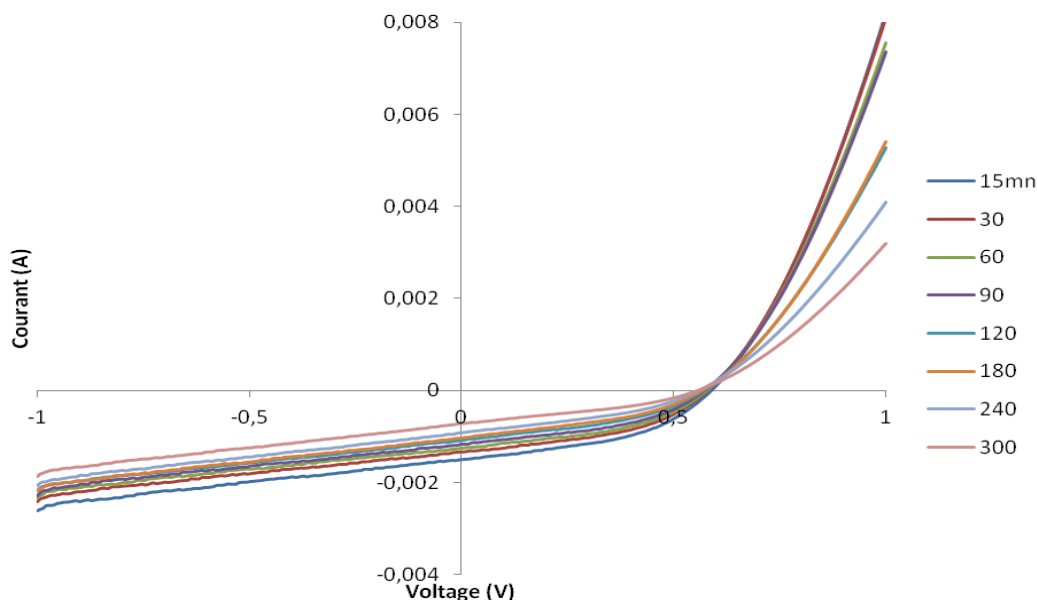


Figure III-98: Evolution des caractéristiques $I(V)$ en fonction du temps de traitement thermique pour une couche active modifiée à 20% de PBMA

La Figure III-98 présente l'évolution des caractéristiques $I(V)$ d'une cellule modifiée avec 20% de PBMA. En comparaison avec le vieillissement d'une référence, l'effet redresseur (FF) diminue plus lentement, ainsi que I_{SC} . Ainsi, la mobilité des porteurs de charges décroît de manière moins importante. Ceci montre que la formation du réseau polyméthacrylate de butyle au sein de la couche active bloque la ségrégation de phase et donc maintient une interface P3HT/PCBM optimisée plus longtemps.

La Figure III-99 représente l'évolution du rendement normalisé des différentes compositions sous un vieillissement à 150°C.

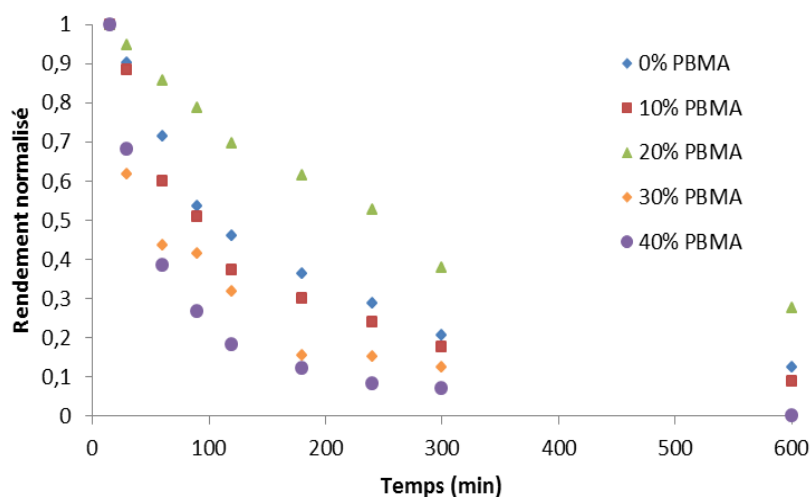


Figure III-99: Evolution du rendement de cellules P3HT:PCBM comprenant 0, 10, 20, 30 et 40% massique de réseau polyméthacrylate PBMA respectivement

La cellule possédant 20% de réseau montre une dégradation du rendement photovoltaïque plus lente que la cellule de référence. Au bout de 10h à 150°C, elle conserve environ 30% de son rendement initial. De plus, la vitesse de dégradation du rendement pour la cellule de référence (ou la cellule à 10%) est de $6,2 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ sur les 100 premières minutes alors que celle de la cellule comportant 20% de réseau PBMA est de $2,8 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Ainsi cette différence de vieillissement intervient dès le début de « vie » des cellules photovoltaïques. En revanche, les rendements des cellules de référence et de composition de 10% en réseau polyméthacrylate de butyle décroissent de la même manière menant à un rendement d'environ 10% par rapport à leur rendement initial au bout de 10h à 150°C. De même, lorsque la proportion de 30% (ou 40%) en réseau est incorporée au sein de la couche active, le rendement diminue plus rapidement que la référence.

En ce qui concerne les autres paramètres photovoltaïques, la V_{OC} reste stable au cours du temps pour chacune des compositions. L'évolution de la densité de courant et du facteur de forme sont reportés sur la Figure III-100.

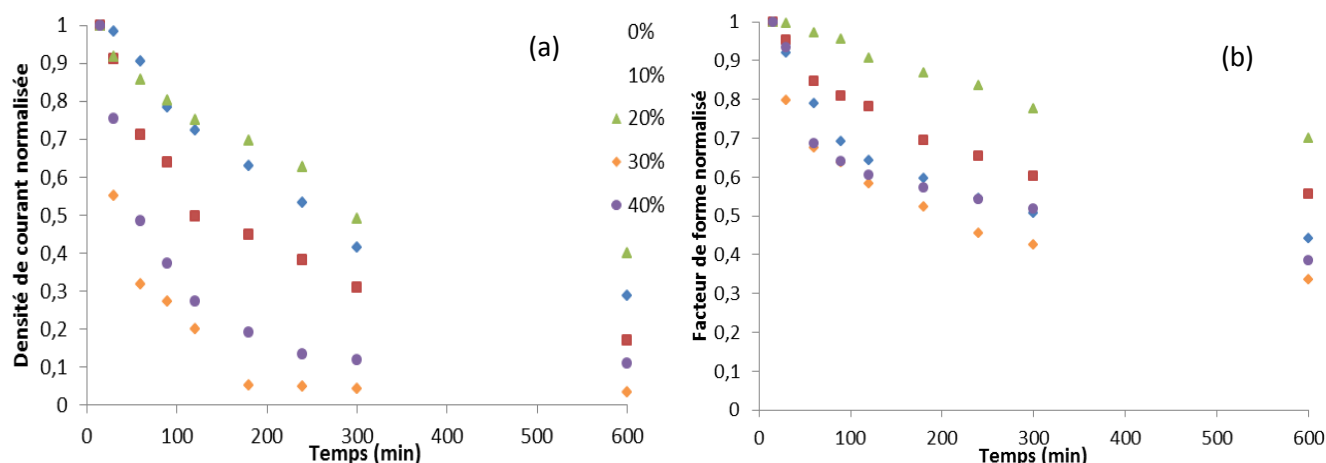


Figure III-100: Evolution de la densité de courant (a) et du facteur de forme (b) en fonction du temps de traitement thermique à 150°C

Il apparaît que les cellules avec les proportions massiques des 10%, 30% et 40% présentent une diminution rapide de la densité de courant dès les premières minutes par rapport aux autres compositions. Au bout de 10h à 150°C, moins de 20% de la densité de courant initiale est conservée, alors que la référence a diminué jusqu'à 30% de densité initiale. A contrario, la cellule possédant une proportion de 20% massique de réseau polyméthacrylate de butyle est plus stable et conserve jusqu'à 40% de sa densité de courant au bout de 10 h.

Concernant le facteur de forme, les cellules modifiées à 10 et 20% montrent une conservation supérieure au cours du temps. Au bout de 10h à 150°C, la référence a perdu 56% de son FF alors que les compositions à 10% et 20% de PBMA n'ont diminué que de 45% et 30% respectivement. Les 30 et 40% de BDMA:BMA sont encore une fois moins stables que toutes les autres compositions.

Les différentes caractéristiques photovoltaïques I(V) mènent à une meilleure durée de vie dans le cas d'une cellule comportant 20% de réseau PBMA. Tous ces paramètres concordent avec les images issues de microscopie optique où la formation de cristaux de PCBM est la plus lente dans le cas d'une modification à 20% de PBMA. Cependant, la composition avec 30% de BDMA:BMA présente des résultats photovoltaïques en température surprenants compte tenu des clichés en microscopie démontrant le ralentissement de la formation des cristaux de PCBM. En effet, les couches modifiées par 20 ou 30% en PBMA semblaient montrer la même tendance, c'est-à-dire une stabilisation de la croissance cristalline du PCBM dès le traitement thermique de 15 min à 150°C. Les cellules issues de ces 2 compositions auraient donc dues posséder des caractéristiques photovoltaïques, et des évolutions, très similaires. L'hypothèse la plus probable serait que la plus grande proportion de réseau polymère empêche la séparation de charge et la diffusion de charge vers les électrodes. Ainsi,

elle tend à avoir le même comportement photovoltaïque qu'une couche active modifiée à 40% (ou 50%) où la présence d'un réseau polyméthacrylate force une diffusion plus rapide des molécules de PCBM et donc leur cristallisation.

L'incorporation d'un réseau polyméthacrylate de butyle au sein de la couche active d'une cellule photovoltaïque n'amène pas forcément à un renforcement de la stabilité photovoltaïque. Par ces mesures, nous avons pu démontrer la nécessité de raisonner par rapport à des paramètres comme J_{sc} , V_{oc} et FF permettant une meilleure compréhension des phénomènes que ne peut le prédire le rendement photovoltaïque. L'évolution du rendement d'une cellule comportant 10% massique de réseau polyméthacrylate de butyle est a priori similaire à celui d'une cellule de référence. Cependant, le rendement photovoltaïque est un paramètre dépendant de plusieurs autres données photovoltaïques. Ainsi, il a été vu que la proportion massique de 10% en réseau PBMA avait d'une part un effet bénéfique avec une amélioration du facteur de forme, et d'autre part, un effet critique avec une diminution de la densité de courant.

D'un autre côté, une proportion trop importante de réseau PBMA nuit aux caractéristiques photovoltaïques en général. Il faut en effet rappeler le caractère non conducteur du réseau, et s'il est présent de manière trop prononcée dans la couche active, il jouera alors un rôle de « barrière » aux porteurs de charges et diminuera le rendement.

Néanmoins, lorsqu'une cellule est modifiée avec une composition de 20% massique de réseau polyméthacrylate de butyle, il apparaît que toutes les données photovoltaïques sont améliorées d'un point de vue stabilité à la dégradation thermique (mis à part la tension en circuit ouvert qui reste inchangée). Ces données sont bien en accord avec les images de microscopies optiques observées dans la partie III.2.b de ce chapitre. La présence d'un réseau PBMA en proportion « optimale » conduit bien à un ralentissement de la ségrégation de phase de la couche active.

Précédemment, le rendement photovoltaïque de 2,92% a été obtenu pour la cellule comportant 20% de réseau PBMA. Ce rendement est le meilleur après la cellule de référence qui possède un rendement de 3,47% alors que la modification de la couche active s'est faite avec un polymère non actif. Dans cette dernière partie, le vieillissement thermique est mieux stabilisé dans le cas d'une cellule modifiée par 20% en réseau PBMA. La proportion de 10% en PBMA semble aussi avoir un bon comportement face au vieillissement thermique. L'optimum semble donc proche de 20% (entre 10 et 20%) et il serait nécessaire de le déterminer dans des études ultérieures.

V. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons conduit cette étude étape par étape, en déterminant tout d'abord les conditions de réticulation de nos différents mélanges à base de méthacrylate et de diméthacrylate de butyle ou de lauryle. Les différents réseaux simples ont ensuite été caractérisés par mesure de fractions solubles, analyse thermogravimétrique, ou encore analyse mécanique dynamique. Puis l'introduction de PCBM au sein des réseaux a été étudiée, et a révélé qu'une partie du PCBM se greffait aux chaînes de polymères lors de la réticulation.

La deuxième étape a été d'intégrer les différents réseaux à un mélange de P3HT:PCBM. La présence de monomères méthacrylate au sein de la couche active modifie plusieurs de ses caractéristiques. Une étude par spectrométrie UV-visible a montré que l'ajout de cet additif structure le mélange et ceci avant traitement thermique. Une structure fine apparaît avec un déplacement bathochromique pour des proportions croissantes en méthacrylate. Bien que cette meilleure organisation soit effective, il reste tout de même nécessaire de procéder à un recuit au vu des faibles résultats photovoltaïques obtenus. Après traitement thermique, une première étude de la morphologie a été réalisée par microscopie optique. Les couches modifiées avec 20 ou 30% de réseau montrent un ralentissement de la croissance cristalline du PCBM. Les points de nucléation sont moins nombreux et les cristaux formés ne croissent presque pas. Pour comprendre le mécanisme de modification de morphologie, l'étude a été poursuivie par l'utilisation de la microscopie confocale. Cette analyse a mis en évidence une croissance perpendiculaire des cristaux. Le réseau formé empêche donc une croissance cristalline planaire. De plus, grâce à la formation du réseau et à son maillage, les couches possédant un réseau polyméthacrylate sont devenues insolubles. L'ajout d'un additif non conducteur à la couche active de P3HT:PCBM d'une cellule photovoltaïque dans la proportion de 20% massique, entraîne une légère diminution du rendement photovoltaïque. Celle-ci est directement attribuable au réseau polyméthacrylate de butyle qui ne joue aucun rôle dans les différentes étapes de génération ou de transport de charges. Dans le cas d'un vieillissement par irradiation que ce soit en présence ou en absence d'oxygène, le réseau n'entraîne ni une amélioration ni dégradation de la couche. Toutefois, cette cellule modifiée à 20% en réseau permet une durée de vie sensiblement améliorée par rapport à une cellule photovoltaïque de référence, lors d'un vieillissement thermique à 150°C.

Références bibliographiques

- ¹ Ma, W.; Yang, C.; Gong, X.; Li, K.; Heeger, A.J. *Advanced Functional Materials* **2005**, 15, 1617
- ² Krebs, F.C. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2006**, 90, 3633
- ³ Zuniga, C.A.; Barlow, S.; Marder, S. R. *Chem. Mater.* **2011**, 23, 658
- ⁴ Ryu, M.S.; Jang, J. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2010**, 94, 1384
- ⁵ Lee, J.K.; Ma, W.L.; Brabec, C.J.; Yuen, J.; Moon, J.S.; Kim, J.Y.; Lee, K.; Bazan, G.C.; Heeger, A.J. *J. AM. CHEM. SOC.* **2008**, 130, 9
- ⁶ Dang, M. T.; Hirsch, L.; Wantz G.; Wuest, J. D. *Chemical Reviews* **2013**
- ⁷ Renz, J. A.; Keller, T.; Schneider, M.; Shokhovets, S.; Jandt, K.D.; Gobsch G.; Hoppe, H. *Solar energy materials and solar cells* **2009**, 93, 508
- ⁸ Zimmermann, B.; Würfel, U.; Niggemann, M. *Solar energy materials and solar cells* **2009**, 93, 491
- ⁹ Brandrup, J.; Immergut, E.H.; Grulke, E.A. *Polymer Handbook 4th ed. New-York* **1999**, II 3
- ¹⁰ Stansbury, J.W.; Dickens, S.H. *Dental Materials* **2001**, 17, 71
- ¹¹ Plesse, C., Thèse, *Elaboration d'actionneurs à base de réseaux interpénétrés de polymères contenant un polymère conducteur*, Université de Cergy-Pontoise **2004**
- ¹² Plesse, C. ; Vidal, F. ; Gauthier, C. ; Pelletier, J-M. ;Chevrot, C.; Teyssié, D. *Polymer* **2007**, 48, 696
- ¹³ Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*, Ithaca: Cornell UP **1953**, 124
- ¹⁴ Jaso, V.; Radicevic, R. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2010**, 101, 1059
- ¹⁵ Zuo, J.; Li, S.; Bouzidi, L.; Narine, S. S. *Polymer* **2011**, 52, 4503
- ¹⁶ Pabin-Szafko, B.; Wisniewska, E.; Szafko, J. *European Polymer Journal* **2006**, 42, 1516
- ¹⁷ Chen, T.-A.; Wu, X.; Rieke, R.B. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 233
- ¹⁸ Bertho, S; Janssen, G; Cleij, T.J.; Conings, B; Moons, W; Gadisa, A; D'Haen, J; Goovaerts, E; Lutsen, L; Manca, J; Vanderzand, D *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2008**, 92, 7, 753
- ¹⁹ Yates, B.W.; Duffy, A.M. *Proc. of SPIE* **2008**, Vol. 7077, 70770D
- ²⁰ Goubard, F *Techniques de l'Ingénieur*, Référence K735
- ²¹ Wu, Z.; Song, T.; Jin, Y.; Sun, B. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, 99, 143306
- ²² Kim, H.; So, W.-W.; Moon, S.-J. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2007**, 91, 581
- ²³ Reese, M.O. ; Gevorgyan, S.A. ; Jørgensen, M. ; Bundgaard, E. ; Kurtz, S.R. ; Ginley, D.S. ; Olson, D.C. ; Lloyd, M.T. ; Morvillo, P. ; Katz, E.A. ; Elschner, A. ; Haillant, O. ; Currier, T.R. ; Shrotriya, V. ; Hermenau, M. ; Riede, M. ; Kirov, K.R. ; Trimmel, G. ; Rath, T. ; Inganäs, O. ; Zhang, F. ; Andersson, M. ; Tvingstedt, K. ; Lira-Cantu, M. ; Laird, D. ; McGuinness, C. ; Gowrisanker, S. ; Pannone, M. ; Xiao, M. ; Hauch, J. ; Steim, R. ; DeLongchamp, D.M. ; Rösch, R. ; Hoppe, H. ; Espinosa, N. ; Urbina, A. ; Yaman-Uzunoglu, G. ; Bonekamp, J. -B. ; vanBreemen, A.J.J.M. ; Giroto, C. ; Voroshazi, E. ; Krebs, F.C. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2011**, 95,1253
- ²⁴ Derue, L. ; Thèse

Conclusion générale

Le développement de dispositifs photovoltaïques organiques reste encore limité du fait de rendements de conversion encore modestes et d'une durée de vie des cellules encore restreinte. Cependant, aujourd'hui les cellules photovoltaïques organiques avec une architecture d'hétérojonction en volume présentent des rendements toujours plus encourageants, quant à une future application à l'utilisation « domestique ». Néanmoins, les cellules organiques présentant les meilleures performances en termes de rendement photovoltaïque possèdent un mélange de semi-conducteurs donneur/accepteur d'électrons pouvant être instable dans le temps.

Les travaux décrits dans ce manuscrit se sont appuyés sur les travaux de recherche utilisant un mélange donneur/accepteur composé du couple P3HT:PCBM. Au cours de cette thèse, 2 voies ont été étudiées en vue d'améliorer la stabilité d'une cellule photovoltaïque organique : la modification de la couche bloquante d'électrons à base de PEDOT:PSS et la modification de la couche active à base de P3HT et de PCBM, toutes deux par l'insertion d'un réseau semi-interpénétré de polymères.

La première partie de notre étude a été axée sur l'amélioration de la couche bloquante d'électrons à base de PEDOT:PSS. Au vu de la bibliographie actuelle, nous avons choisi d'ajouter un mélange de dérivés du PEG au mélange initial de PEDOT:PSS. Ces dérivés possédant des groupements méthacrylates, la réticulation est amorcée par l'AIBN.

Des mesures d'AFM, de microscopie optique, de conductivité électronique et de caractéristiques photovoltaïques ont été réalisées pour déterminer l'apport que représente l'ajout d'un réseau PEO ou des précurseurs de ce réseau à la couche de PEDOT:PSS.

L'ajout de ce réseau dans la couche bloquante a légèrement amélioré les performances photovoltaïques de la cellule par rapport à une cellule référence. L'hypothèse de cette amélioration est que la présence des chaînes PEO conserve l'effet écran des monomères entre les chaînes de PEDOT et les chaînes de PSS, ceci conduit à une amélioration de la conductivité électronique de la couche bloquante d'électrons. Le réseau PEO a surtout apporté un vieillissement plus lent des cellules dans les conditions de température ambiante et en atmosphère contrôlée. Les rendements des cellules de référence diminuent de 80% après 70 jours de vieillissement, alors que les rendements des cellules modifiées ne diminuent que de 60%.

La seconde partie de cette thèse repose sur une étude de l'amélioration de la couche active à base de P3HT:PCBM de nos cellules par une modification menant à un réseau semi-interpénétré de polymères.

Nous avons vu l'effet d'un traitement thermique adapté à l'ajout de réseau méthacrylate d'alkyle. Il permet à la fois de démarrer la réticulation des monomères méthacrylate initialement introduit dans la couche active à base de P3HT et de PCBM, mais aussi de permettre la réorganisation de cette

dernière afin d'optimiser les caractéristiques photovoltaïques de la cellule. Grâce à la formation du réseau et à son maillage, les couches possédant un réseau polyméthacrylate sont devenues insolubles. Il a été démontré que le PCBM est partiellement greffé sur le réseau polyméthacrylate formé.

Après traitement thermique, un ralentissement de la croissance cristalline du PCBM a été montré pour les couches modifiées avec 20 ou 30% de réseau. La microscopie confocale, très peu utilisée dans le domaine du photovoltaïque, a mis en évidence une croissance des cristaux, non pas planaire mais perpendiculaire à la couche active. Le réseau formé empêche donc une croissance cristalline, mais la PCBM diffuse malgré tout dans la couche active et les cristaux se forment là où le réseau leur permet, c'est-à-dire en dehors du plan.

Un suivi par microscopie optique lors du vieillissement des couches actives a déterminé qu'une trop grande proportion réseau polyméthacrylate accélérerait la formation de cristallites de PCBM, et donc la ségrégation de phase. Une diminution des performances photovoltaïques des cellules est ainsi observée par une perte des charges due à la réduction de l'interface D/A du mélange. Les proportions optimales dans notre cas sont donc de 10 ou 20% massique en mélange méthacrylate/diméthacrylate.

Après vieillissement thermique à 150°C, il apparaît que la proportion de 20% en PBMA possède des performances qui diminuent moins vite que la référence pour un rendement tout à fait acceptable par rapport à la cellule de référence.

Dans le cadre des couche tampon et couche active, le concept d'un réseau semi-RIP semble validé. En effet, les résultats sont (légèrement) améliorés. Ces travaux sont donc encourageants quant à une amélioration de la durée de vie de cellules photovoltaïques organiques. Il serait intéressant de poursuivre cette étude en utilisant un autre type de réticulation (par UV par exemple) ou un autre amorceur que l'AIBN tout en gardant une formation relativement rapide du réseau. En effet, certains méthacrylates peuvent photo-polymériser, ce qui est avantageux quant à l'absence d'amorceur car la couche active sera moins complexe en constituants. Il existe également différents photo-amorceurs qui se décomposent à des longueurs d'onde moins « agressives » pour la couche active. L'utilisation d'un tel amorçage permettrait peut-être de s'affranchir du traitement thermique et permettrait une mise en œuvre du réseau de façon plus rapide.

Un autre type de polymérisation, comme la chimie « click », peut être adaptée à la problématique de la couche active. Cette polymérisation n'engendre pas de sous-produits de polymérisation et ne nécessite pas d'additifs potentiellement nuisibles au rendement.

Une autre perspective de recherche serait une architecture RIP dans la couche active, par modification du P3HT et du PCBM pour que chacun forme un réseau. Il sera nécessaire d'avoir des polymérisations différentes pour ne pas obtenir un copolymère dans ce cas-là.

Il serait aussi envisageable de copolymériser simultanément les 2 réseaux présents dans la couche bloquante d'électrons et la couche active, dans l'optique d'obtenir des cellules flexibles après substitution du substrat de verre par du poly(éthylène téréphtalate). De cette manière, les couches formeraient un seul (semi-)RIP et améliorerait les interfaces couche bloquante/couche active et éliminerait le risque de délamination dans la perspective d'élaborer des cellules flexibles. Ainsi, il est même possible de concevoir une cellule « autosupportée » grâce à la présence de ces réseaux. Cependant, il serait alors nécessaire d'envisager d'autres électrodes comme les nanotubes de carbone pour remplacer la cathode métallique afin de faire le dépôt sur le matériau autosupporté. A terme, une cellule monobloc étirable est aussi possible grâce à des réseaux élastomères.

Annexes

SOMMAIRE

I.	MATERIEL EXPERIMENTAL	163
I.1.	<i>Produits utilisés</i>	163
I.2.	<i>Elaboration des cellules photovoltaïques organiques</i>	163
I.2.a.	Préparation des substrats verre/ITO	164
I.2.b.	Dépôt de la couche de PEDOT:PSS	165
I.2.c.	Dépôt de la couche active	166
I.2.d.	Dépôt de la cathode	166
I.2.e.	Traitement thermique des cellules.....	167
I.3.	<i>Caractérisations</i>	167
I.3.a.	Caractéristiques I(V)	167
I.3.b.	Analyse thermogravimétrique (ATG).....	167
I.3.c.	Analyse thermique différentielle (DSC)	168
I.3.d.	Analyse mécanique dynamique (DMA)	168
I.3.e.	Microscopie à force atomique (AFM).....	169
I.3.f.	Résonance magnétique nucléaire (RMN)	170
I.3.g.	Spectroscopie UV-visible	170
I.3.h.	Spectroscopie de fluorescence.....	170
I.3.i.	Microscopie confocale	170
I.3.j.	Détermination des taux d'extractibles	171
I.3.k.	Vieillissement par irradiation	171
I.3.l.	Mesures de nano-indentation	172
II.	ANALYSES EXPERIMENTALES SUPPLEMENTAIRES.....	172
II.1.	<i>Détermination de la transition vitreuse de l'homopolymère PLMA</i>	172
II.2.	<i>UV-visible des mélanges BDMA:BMA et DDMA:LMA</i>	173

I. Matériel expérimental

I.1. Produits utilisés

- Poly(3-hexyl thiophène) (P3HT) : régiorégulier (Sigma-Aldrich)
- [6,6]-phényl-C61-butanoate de méthyle (PCBM) : $M = 910,88 \text{ g.mol}^{-1}$, pureté > 99,5% (Sigma-Aldrich)
- Méthacrylate de butyle (BMA) : $M = 142,20 \text{ g.mol}^{-1}$ (Sigma-Aldrich)
- Diméthacrylate de butyle (BDMA) : $M = 226,27 \text{ g.mol}^{-1}$ (Sigma-Aldrich)
- Méthacrylate de lauryle (LMA) : $M = 254,41 \text{ g.mol}^{-1}$ (Sigma-Aldrich)
- Diméthacrylate de dodécyle (DDMA) : $M = 334,45 \text{ g.mol}^{-1}$ (Sigma-Aldrich)
- 2,2'-azobis-isobutyronitrile (AIBN) 98%, $M = 164,21 \text{ g.mol}^{-1}$ (Sigma-Aldrich)
- Poly(3,4-éthylendioxythiophène):polystyrène sulfonate (PEDOT:PSS) : Orgacon ICP 1050, 1,1-1,3% massique dans l'eau (AGFA)
- Oxyde d'indium et d'étain (ITO) : $R=12\Omega$ (BCF-MKM)
- Aluminium: copeaux 99,7% de pureté (Sigma-Aldrich)

I.2. Elaboration des cellules photovoltaïques organiques

La structure des dispositifs photovoltaïques organiques réalisée est la suivante :

Substrat de verre / ITO / PEDOT:PSS / Couche active / Al

Grâce à sa transparence et à son travail d'extraction, l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) sera utilisé comme anode dans nos dispositifs. Le poly(3,4-éthylendioxythiophène):poly(styrène sulfonate) de sodium (PEDOT:PSS) est une couche d'interface située entre l'ITO et la couche active permettant de bloquer le passage des électrons et de diminuer la rugosité de l'ITO. La couche active, constituée de P3HT:PCBM (et éventuellement le réseau polyméthacrylate) est déposée par spin-coater sur le PEDOT:PSS. Enfin, la cathode d'aluminium est déposée par évaporation par effet Joule.

Cette structure est réalisée en quatre étapes :

- préparation des substrats : gravage et traitement de la surface d'ITO ;
- mise en œuvre de la couche de PEDOT:PSS : dépôt par spin-coater, gravage, traitement thermique ;
- mise en œuvre de la couche active : dépôt à la spin-coater, gravage ;
- dépôt de la cathode d'aluminium.

Il est à noter que l'élaboration de l'anode (ITO / PEDOT:PSS) est effectuée en milieu ambiant alors que la préparation des films organiques est réalisée sous atmosphère contrôlée et inerte (argon) à l'intérieur d'une boîte à gants.

I.2.a. Préparation des substrats verre/ITO

Les substrats utilisés dans la fabrication des cellules photovoltaïques sont commercialisés par BCF-MKM. Le support du substrat est une lame de verre, d'une épaisseur de 1,1 mm et d'une surface de 12 x 12 mm. Il est recouvert par 200 nm environ d'une électrode transparente d'ITO. L'ITO est caractérisé par une résistance carrée de $12 \Omega/\square$ (données fournies par le fabricant).

Tout d'abord, la face ITO des substrats est identifiée avec un ohmmètre et un numéro de repérage est inscrit pour chaque substrat, dans un coin du côté verre à l'aide d'un stylet diamant. L'ITO recouvrant toute la surface du verre, il est nécessaire d'en graver une bande (de 2 mm de large) afin de déporter la cathode d'aluminium sur le verre, qui sera déposée ultérieurement (Figure 101).

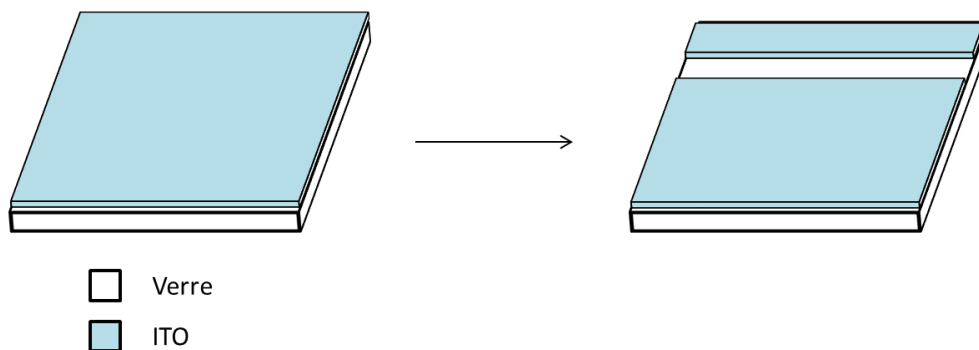


Figure 101: Gravage de l'ITO par le zinc et l'acide chlorhydrique

En effet, les contacts électriques avec la cellule étant effectués à l'aide de bornes placées en contact mécanique avec la cathode, l'utilisation d'un report de contact en ITO ne s'abimant pas sous pointes, permet d'éliminer des perturbations électriques dues à l'abrasion des couches organiques par les pointes lors de la caractérisation. La surface d'ITO ne devant pas être gravée est protégée par un

ruban adhésif résistant aux attaques acides. Une fois protégés, les substrats sont recouverts d'une fine couche de zinc, puis le gravage se fait à l'aide d'acide chlorhydrique à 37% ajouté dessus. Après neutralisation de l'attaque chimique par rinçage des échantillons à l'eau distillée, le ruban adhésif est ôté et la qualité du gravage est vérifiée à l'aide d'un ohmmètre.

Les substrats sont alors nettoyés dans des bains successifs d'acétone, d'eau distillée, et d'isopropanol pendant 15 minutes chacun dans un bain à ultrasons.

I.2.b. Dépôt de la couche de PEDOT:PSS

Le dépôt de la couche bloquante PEDOT:PSS est précédé d'un traitement UV-ozone de 5 minutes permettant d'éliminer les traces de contaminants organiques et de rendre la surface d'ITO hydrophile, ce qui améliore la mouillabilité de la solution aqueuse de PEDOT:PSS sur l'ITO.

Le dépôt du PEDOT:PSS en solution aqueuse s'effectue de la manière suivante :

- filtration de la solution de PEDOT:PSS avec un filtre en polystyrène, dont le diamètre des pores est de 0,45 μm , pour éliminer les gros agrégats présents dans la solution ;
- homogénéisation par ultrasons pendant 30 minutes grâce à une pointe ultrasons
- dépôt de 0,5 mL de la solution sur le substrat verre / ITO ;
- mise en œuvre du film par spin-coater dont les paramètres de rotation sont fixés à :

3000 rpm.s^{-1} , 3000 rpm, 50 s. Le film obtenu a une épaisseur d'environ 50 nm (valeurs mesurées par profilométrie).

Une fois le dépôt réalisé, le film de PEDOT:PSS est gravé à l'aide d'un coton-tige imbibé d'eau. Le film est alors séché et densifié par un recuit thermique de 10 minutes à 150 °C sur plaque chauffante (Figure 102).

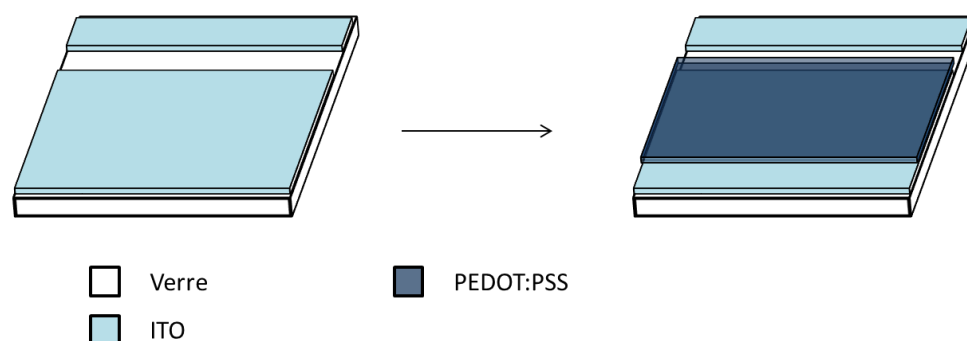


Figure 102: Dépôt de PEDOT:PSS par spin-coater

I.2.c. Dépôt de la couche active

Une fois la couche de PEDOT:PSS séchée, les échantillons sont introduits en boîte à gants.

La solution active, est préparée en boîte à gants. Les ratios massiques de P3HT:PCBM restent toujours fixés à 1:0,8. Les différentes solutions de précurseurs sont préparées au préalable et ajoutées après solubilisation du P3HT et du PCBM dans le chlorobenzène. La couche active est déposée par spin-coater sur la couche de PEDOT:PSS dont les paramètres de rotation sont fixés à :

1000 rpm.s⁻¹, 1000 rpm, 60 s pour une première étape, puis 3000 rpm.s⁻¹, 3000 rpm, 30 s pour la seconde.

La couche active est ensuite gravée à l'aide d'un coton-tige imbibé de chloroforme aux endroits dédiés aux dépôts de l'anode et des déportations de la cathode.

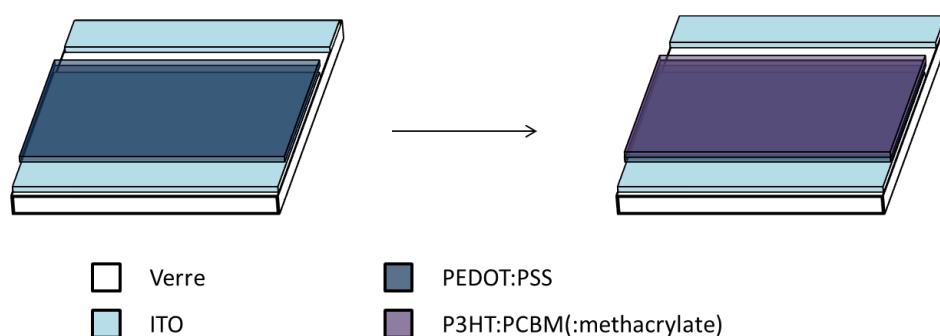


Figure 103: Dépôt de la couche active à base de P3HT:PCBM (modifiée ou non)

I.2.d. Dépôt de la cathode

La dernière étape consiste à déposer la cathode d'aluminium. L'évaporation par effet Joule du métal est réalisée à travers un masque, sous un vide de 10⁻⁷ mbar. La couche d'aluminium a une épaisseur de 100 nm et les deux surfaces actives de la cathode sont de 15 mm² environ.

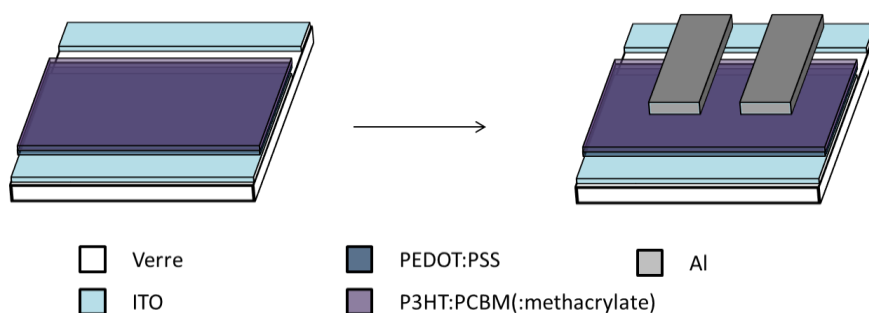


Figure 104: Dépôt de la cathode en aluminium

I.2.e. Traitement thermique des cellules

Après le dépôt de la cathode, les cellules subissent finalement un traitement thermique afin d'optimiser à la fois la morphologie du mélange à l'échelle nanométrique, et la cristallinité des nano-phases des matériaux donneurs et accepteurs.

Cette étape se fait en atmosphère inerte en boîte à gants, pendant 15 minutes à 150°C.

Important : Toutes les mesures photovoltaïques ont été réalisées selon la conformation décrite précédemment. Malheureusement nous nous sommes aperçus tardivement que le report d'ITO accueillant le dépôt d'aluminium aurait dû être séparé en son centre afin de dissocier le photocourant généré par les 2 pixels. En conséquence, la valeur du facteur de forme est sous-estimée tandis que le photocourant est surestimé provoquant un rendement photovoltaïque global surestimé.

En revanche cette erreur ne modifie en rien les conclusions des différentes analyses de ce mémoire puisque elles résultent de comparaisons de dispositifs élaborés dans les mêmes conditions.

I.3. Caractérisations

I.3.a. Caractéristiques I(V)

Les caractéristiques courant-tension $I(V)$ ont été mesurées à l'air et à température ambiante par un multimètre Keithley 2420, à l'obscurité et sous illumination. L'illumination polychromatique a été fournie par le simulateur solaire LSH102 Lamp Housing avec une lampe au xénon à 150W. L'irradiance du simulateur solaire a été calibrée grâce à une cellule référence à base de silicium dans le but d'obtenir une irradiance équivalente à une masse d'air AM1.5. La puissance lumineuse est calibrée à 100 mW.cm^{-2} .

Cependant, le facteur de mismatch n'a pas été pris en compte lors des différentes mesures.

I.3.b. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La stabilité thermique des matériaux peut être évaluée par analyse thermogravimétrique. Cette technique consiste à mesurer la masse (et donc la perte de masse) d'un échantillon en fonction

de la température appliquée. Ces mesures peuvent se faire sous différents gaz, mais pour être au plus proche des conditions d'utilisation des cellules photovoltaïques organiques, l'atmosphère d'argon a été choisie.

Dans ce manuscrit, la température de stabilité s'étend de la température ambiante (température initiale d'analyse) jusqu'à la température de dégradation, à laquelle l'échantillon a perdu 5% de sa masse initiale.

Les mesures ont été réalisées sur un appareil ATG Q50 (TA Instruments) sous un flux de 60 mL.min⁻¹ d'argon. Les échantillons analysés sont de l'ordre de quelques milligrammes et sont analysés de la température ambiante jusqu'à 600°C à une vitesse de chauffe de 20°C.min⁻¹.

I.3.c. Analyse thermique différentielle (DSC)

Le principe de l'analyse thermique différentielle (DSC) (calorimétrie différentielle à balayage) consiste à soumettre un échantillon à une rampe de température. On mesure alors la quantité de chaleur absorbée ou libérée en fonction de la température.

Les mesures ont été réalisées avec un appareil DSC Q100 (TA Instruments) sous un flux d'argon de 50 mL.min⁻¹. Deux cycles sont utilisés et les T_g sont données par le second cycle. La rampe de température est de 20 °C.min⁻¹.

I.3.d. Analyse mécanique dynamique (DMA)

Les études du comportement viscoélastique des différents réseaux sont réalisées par Analyse mécanique Dynamique sur l'appareil DMA Q800 (TA Instruments). Cette analyse thermomécanique est menée en tension. Les échantillons ont des dimensions de 10mm x 5mm. La déformation imposée est de 0,05%. Les échantillons sont sollicités à une fréquence constante de 1 Hz sur une gamme de températures de -90°C à +200°C, à une vitesse de chauffe de 3°C.min⁻¹.

I.3.e. Microscopie à force atomique (AFM)

L'AFM est une technique d'analyse permettant de caractériser l'état de surface d'un échantillon à l'échelle atomique. Elle est basée sur l'interaction à très courte portée entre une pointe et la surface à analyser. Le principe repose sur la mesure des forces d'interactions entre une pointe et la surface. La pointe est fixée à l'extrémité d'un levier flexible et doit être la plus fine possible, se terminant idéalement par un seul atome.

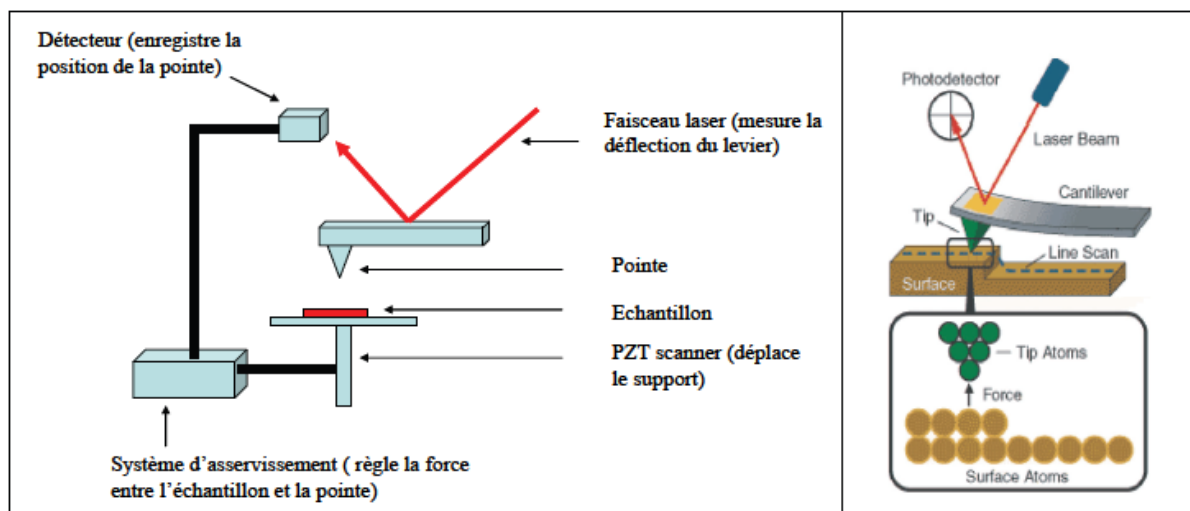


Figure 105 : Mode de fonctionnement de l'AFM (droite : source Molecular Imaging)

Il existe trois modes d'utilisation de l'AFM : le mode contact, le mode non-contact et le mode contact intermittent.

- Le mode contact consiste à utiliser les forces répulsives : la pointe appuie sur la surface, elle est donc repoussée du fait du principe de Pauli, et le levier est dévié. La rétroaction s'effectue sur la mesure directe de la déviation.

- Le mode contact intermittent, consiste à faire vibrer le levier à sa fréquence propre de résonance (typiquement de l'ordre de la centaine de kHz), avec une certaine amplitude. Quand la pointe interagit avec la surface (essentiellement de façon répulsive), l'amplitude décroît (parce que la fréquence de résonance change). La rétroaction se fait alors sur l'amplitude d'oscillation du levier.

- Le mode non-contact utilise, lui, les forces attractives. Difficile à gérer, il est très peu utilisé en pratique, parce que ces forces sont faibles, et nécessite un environnement à faible bruit. Par ailleurs la couche d'absorbats (toute surface à l'air ambiant est recouverte d'une couche de quelques nanomètres d'eau et de divers polluants) vient largement affecter les mesures – le vide est plus que conseillé pour obtenir une résolution suffisante en pratique. La rétroaction s'effectue soit sur la

déviations (déviations du levier qui va dans le sens contraire au cas du mode contact) soit sur l'amplitude des oscillations.

Dans notre étude, les observations morphologiques ont été effectuées sur un *Dimension 3100 AFM* et traité à l'aide de *Nanoscope IIIa de Veeco Instruments*. Le mode utilisé est le mode contact intermittent dans les conditions ambiantes. Le cantilever utilisé (*BudgetSensors*) a un spring nominal constant de 20-80 N.m⁻¹ et une fréquence de résonance de l'ordre de 200-260kHz.

I.3.f. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Le spectromètre RMN utilisé est un « Avance DPX 250 » (250 MHz) (BRÜCKER). La fréquence de travail du spectromètre est de 250 MHz pour les acquisitions en mode proton ¹H. Le solvant utilisé est du chloroforme deutéré CDCl₃ à température ambiante. Les spectres RMN sont donc calibrés à 7,26ppm pour celui-ci. Les déplacements chimiques sont indiqués en ppm.

I.3.g. Spectroscopie UV-visible

Ces spectres ont été mesurés sur un spectrophotomètre *JASCO V-570 UV/Vis/NIR* dans une cuve en quartz pour les mesures en solution. Les mesures de films minces ont été réalisées soit sur verre soit sur ITO ou encore à l'aide de pastilles KBr.

I.3.h. Spectroscopie de fluorescence

Les mesures de spectroscopie de fluorescence ont été effectuées à l'aide d'un spectrofluorimètre *JASCO FP-6200* équipé d'un double monochromateur en cas d'émission.

I.3.i. Microscopie confocale

Les images de microscopie confocale ont été réalisées sur un microscope confocal à balayage laser inversé LSM 710 de Zeiss (Allemagne) avec les objectifs x10, x20 ou à immersion x63. Les images sont ensuite exploitées via le logiciel ImageJ.

I.3.j. Détermination des taux d'extractibles

Les extractibles solide-liquide sont mesurés après 48h d'extraction au soxhlet® dans le dichlorométhane. Le pourcentage d'extractibles est calculé en pourcentage massique selon la relation suivante :

$$\%extractibles = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100$$

où m_i et m_f sont la masse de l'échantillon respectivement avant et après extraction.

I.3.k. Vieillissement par irradiation

Les irradiations ont été effectuées dans une enceinte SEPAP du laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire à l'Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand. Cette enceinte se compose d'une chambre parallélépipédique au centre de laquelle se trouve un carrousel porte-échantillons tournant à la vitesse de 4 tours min^{-1} . Chaque angle de la chambre est occupé par une lampe à vapeur de mercure moyenne pression (Novalamp RVC 400W). Ces lampes sont protégées par une enveloppe en verre borosilicaté qui permet de filtrer les longueurs d'onde inférieures à 295 nm. Le spectre d'émission des lampes est représenté sur la Figure 106. La température est fixée à 60°C et contrôlée par l'intermédiaire d'une sonde platine en contact avec un film de polyéthylène situé sur la tourelle.

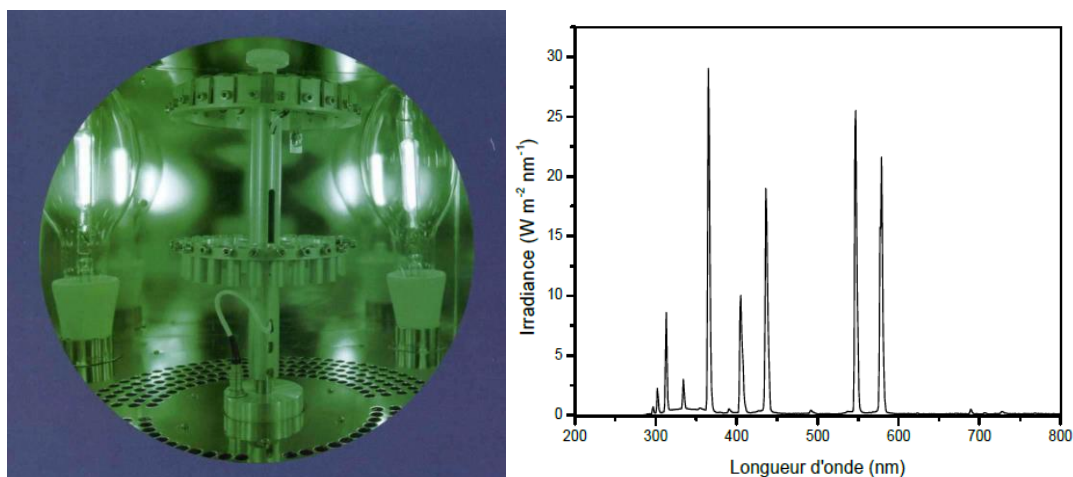


Figure 106: Chambre d'irradiation d'une enceinte SEPAP et Spectre d'émission des lampes Novalamp RVC 400W

Deux types d'expériences ont été effectués dans cette enceinte :

- des expériences de photo-oxydation, au cours desquelles les échantillons sont irradiés à l'air ambiant, c'est-à-dire en présence d'oxygène ;
- des expériences de photolyse, au cours desquelles les échantillons sont irradiés sous vide secondaire, autrement dit en absence d'oxygène. Pour cela, chaque échantillon est introduit dans un tube en verre borosilicaté au sein duquel un vide primaire ($P \sim 1 \text{ Pa}$) est établi grâce à une pompe à palettes. Puis, une pompe à diffusion prend le relais jusqu'à ce qu'un vide secondaire soit atteint ($P < 10^{-4} \text{ Pa}$). Le tube contenant l'échantillon est alors scellé, puis fixé sur le carrousel de l'enceinte.

I.3.1. Mesures de nano-indentation

Les mesures de nano-indentation ont été réalisées par le Dr. Agnès Rivaton et S. Berthumeyrie de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand. Le principe de mesure est le suivant : une pointe (indentateur) pénètre dans la couche photo-active au maximum de la charge choisie. Au retour, lorsque la charge est éliminée, seule reste la déformation plastique de la pointe dans l'échantillon. Ainsi la nano-dureté du film, définie par le quotient de la force maximale appliquée à la pointe par l'aire de l'empreinte, permet de caractériser le taux de réticulation de la couche photo-active.

II. Analyses expérimentales supplémentaires

II.1. Détermination de la transition vitreuse de l'homopolymère PLMA

La Figure 107 présente la transition vitreuse de l'homopolymère PLMA mesurée lors d'une rampe de refroidissement à une vitesse de balayage de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ sous argon par DSC.

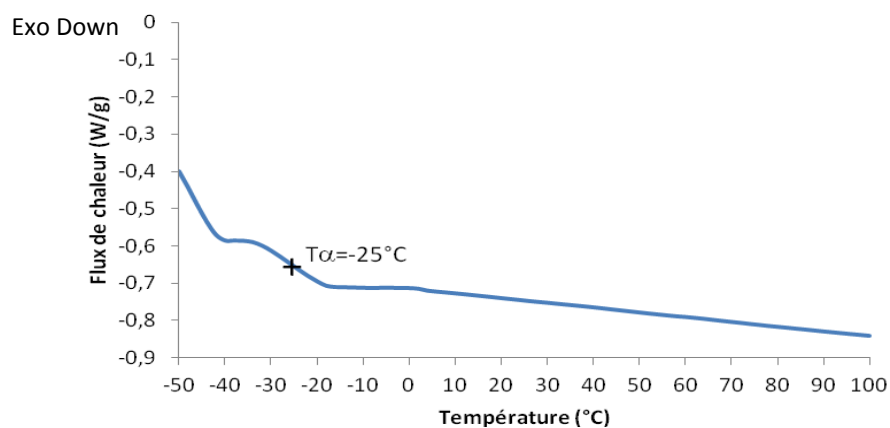


Figure 107: DSC du PLMA en rampe de refroidissement (10°C/min sous argon) de 100°C à -50°C

La température utilisée est la température de relaxation de -25°C. Elle est reprise en tant que $T_{\alpha 1}$ dans l'équation de Gordon-Taylor.

II.2. UV-visible des mélanges BDMA:BMA et DDMA:LMA

Les solutions ont été réalisées en mélange 50:50 massique di/monofonctionnel avec une proportion de 30g.L⁻¹ dans le chlorobenzène.

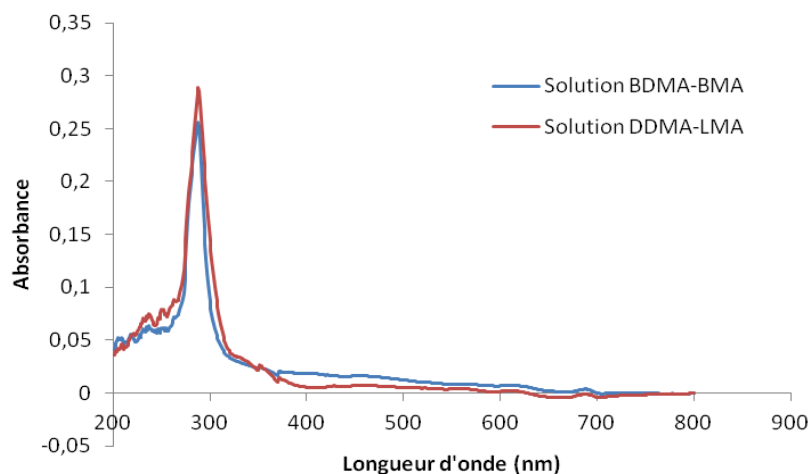


Figure 108 : Spectroscopie UV-visible des solutions de précurseurs du réseau polyméthacrylate en ratio 50:50 massique

Les solutions absorbent hors du visible, et possèdent un spectre très similaire.

Résumé :

Le travail présenté dans cette thèse concerne l'amélioration de la stabilité de cellules photovoltaïques organiques à base de poly(3-hexylthiophène) : [6,6]-phényl-C61-butanoate de méthyle (P3HT:PCBM) par des réseaux semi-interpénétrés de polymères (semi-RIP).

La couche photoactive d'une cellule solaire organique forme une hétérojonction volumique entre un matériau donneur et un matériau accepteur d'électrons. Pour un effet photovoltaïque performant, sa morphologie doit non seulement être optimisée mais également être conservée et éviter ainsi une micro-séparation de phase thermodynamiquement favorable entre les deux matériaux qui serait néfaste aux performances photovoltaïques du dispositif.

De plus, la couche tampon de poly(3,4-éthylène dioxythiophène) : polystyrène sulfonate (PEDOT:PSS) possède une acidité néfaste pour l'anode à base d'oxyde d'indium et d'étain (ITO). Ceci représente un autre facteur de dégradation des cellules photovoltaïques.

Dans le cadre de nos travaux, nous avons choisi d'utiliser une structure de référence (ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al) auquel nous proposons des modifications par formation de semi-RIP au niveau de la couche de PEDOT:PSS ou au niveau de la couche photoactive (P3HT:PCBM).

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la formation d'un semi-RIP dans la couche de PEDOT:PSS grâce un réseau de polyoxyde d'éthylène (POE). Enfin dans un second temps, l'étude de semi-RIP à base de polyméthacrylate (de butyle ou de lauryle) dans la couche active pour l'amélioration de la durée de vie des dispositifs a été réalisée. Au cours de ces travaux, des analyses de dégradation photochimique, de dégradation thermique ou encore de vieillissement dans des conditions de température ambiante ont montré une amélioration de la durée de vie des dispositifs.

Abstract:

This thesis relates to improving the stability of organic photovoltaic solar cells based on poly(3-hexylthiophene):phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (P3HT:PCBM) by semi-interpenetrating polymer networks (semi-IPN).

The photoactive layer of an organic solar cell forms a bulk heterojunction between a donor material and an electron acceptor material. For efficient photovoltaic effect, morphology should not only be optimized but also be maintained in order to avoid a micro-phase separation thermodynamically favorable between the two materials that would be detrimental to the photovoltaic device performance.

Moreover, an other factor of degradation of the photovoltaic cells may be the acidity of the buffer layer of poly (3,4-ethylenedioxythiophene): polystyrene sulfonate (PEDOT: PSS) to the anode based on indium and tin oxide (ITO).

In the framework of our study, a reference structure (ITO/PEDOT: PSS/P3HT:PCBM/Al) was chosen and modified by forming semi-IPN in the layer of PEDOT:PSS or in the active layer (P3HT: PCBM).

At first, the formation of a semi-IPN in the layer of PEDOT: PSS through a network of polyethylene oxide (PEO) was developed. Finally, in a second time, the study of semi-IPN based on polymethacrylate (butyl or lauryl) in the active layer to improve the lifetime of the devices was carried out. In this research, analyzes of photochemical degradation, thermal degradation or aging under conditions of room temperature showed an improvement of the devices lifetime.